

Energielandschaft eines kleinen Modellglasbildners

Dissertation

zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Physik
der Johannes Gutenberg–Universität in Mainz

vorgelegt von

Stephan Büchner
geboren in Braubach

Mainz 2002

Berichtersteller:

(1) Prof. Dr. ..., Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz

(2) Prof. Dr. ..., Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Tag der mündlichen Prüfung: 29.8.2003

für Magdalene, Roman und Frauke

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
Kapitel 1 Grundlagen	5
1.1 Modellsystem	5
1.2 Molekulardynamik im NVT-Ensemble	8
1.3 Potentielle Energielandschaft	13
1.4 Minimierung	17
1.5 Simulationsdetails	19
Kapitel 2 Dynamik, Struktur und Finite-Size-Effekte	21
2.1 Inkohärente intermediäre Streufunktion	21
2.2 α -Relaxationszeit	23
2.3 Radiale Paarkorrelationsfunktion	24
Kapitel 3 Statistische Eigenschaften der Energielandschaft	25
3.1 Methode	26
3.2 Erwartungswerte und Verteilung der Minima	27
3.3 Effektive Dichte der Minima	29
3.4 Zustandssumme einzelner Minima	34
3.5 Anzahl der Energieminima	36
3.6 Berechnung der spezifischen Wärme mittleres Minima	39
3.7 Diskussion	40
3.8 Physikalisches Bild	52
Kapitel 4 Struktur der Energielandschaft	53
4.1 Konstruktion einer Zeitreihe der Täler	54
4.2 Eigenschaften der Täler	56
4.3 Mobilität und Täler	57
4.4 Dynamische Heterogenität und Täler	58
4.5 Physikalisches Bild	60
Zusammenfassung	61
Anhang A Gaußsche Dichte der Minima	63
Anhang B Spezifische Wärme im isokinetischen Ensemble	67
Anhang C Spezifische Wärme eines eindimensionalen Systems mit anharmonischem Modellpotential	69
Anhang D System unabhängiger Subsysteme	73
D.1 Wahrscheinlichkeitsdichte der Energien der Minima	74
D.2 Varianz der Energie der Minima bei gegebener Temperatur	76

Anhang E	Nicht-Gaußscher Parameter einer bimodalen Verteilung	79
Literaturverzeichnis		81
Index		85

Einleitung

Die unterkühlte Flüssigkeit eines Glasbildners ist metastabil gegenüber dem kristallinen Zustand. Bei hinreichend niedrigen Temperaturen ist die charakteristische Zeit für die strukturelle Relaxation von der selben Größenordnung wie die Dauer des Experimentes, etwa 10^2 s. Für diese und für kürzere Zeiten ist die unterkühlte Flüssigkeit strukturell eingefroren. Die unterkühlte Flüssigkeit kann eine statische Scherspannung aufrecht erhalten, ist also fest, zeigt aber keine langreichweitige Ordnung. Dies kann nur dann beobachtet werden, wenn die Keimbildung, ein Frühstadium der Kristallisation, während des Abkühlens unterdrückt wird, zum Beispiel durch einen hinreichend schnellen Abkühlprozess. Verschiedene Abkühlstrategien führen also entweder zu einem geordneten Festkörper — einem Kristall — oder zu einem ungeordneten Festkörper — einem Glas. Die Kristallisation ist ein diskontinuierlicher Prozess, der gekennzeichnet ist durch einen Volumensprung und die Entwicklung latenter Wärme. Im Gegensatz dazu ist der Glasübergang ein kontinuierlicher Prozess. Diese von der Kühlstrategie abhängigen Möglichkeiten für eine unterkühlte Flüssigkeit, eben zu kristallisieren oder aus dem Gleichgewicht zu fallen, sind das besondere Merkmal der Tieftemperatur-Metastabilität eines Glasbildners.¹

Anschaulich kann die Relaxation eines Glasbildners wie folgt dargestellt werden: Unter Abkühlung verändert sich das Verhalten des Glasbildners stetig vom flüssigkeit-ähnlichen bei einer schwach unterkühlten Flüssigkeit hin zum einem festkörper-ähnlichen bei einem Glas. Im Falle des festkörper-ähnlichen Verhaltens entfernt sich ein jedes Teilchen nicht wesentlich vom über die Zeit gemittelten Schwerpunkt seiner Bewegung. Der über die Zeit gemittelte Schwerpunkt der Bewegung eines Teilchens entspricht einer Position in einer stabilen Teilchenanordnung. Die Teilchen vibrieren also um die Positionen in dieser stabilen Teilchenanordnung. Nur selten kommt es zu größeren Bewegungen von Teilchen im Rahmen von kollektiven Umordnungsprozessen. Diese werden auch als Sprünge bezeichnet.

Die Physik von Glasbildnern ist ein komplexes Vielteilchen-Problem. Dies zeigt sich zum Beispiel in der nichtexponentiellen Relaxation der Korrelationsfunktionen oder der nicht-Arrhenius-förmigen Temperaturabhängigkeit der Transportkoeffizienten vieler Glasbildner (Richert und Blume, 1994; Ediger et al., 1996). Neben phänomenologischen Modellen wie dem Adam-Gibbs-Modell (Adam und Gibbs, 1965) oder analytischen Ansätzen wie der Modenkopplungstheorie (Götze und Sjögren, 1992) gewinnen Computersimulationen an Bedeutung, weil diese auf einem mikroskopischen Niveau einen Zugang zum Verhalten unterkühlter Flüssigkeit gewähren.

Ein vielversprechender Ansatz ist das Konzept der potentiellen Energielandschaft (PEL) (Goldstein, 1969; Stillinger, 1995). Bei diesem Ansatz wird das Vielteilchensystem dargestellt durch einen Punkt über dem hochdimensionalen Konfigurationsraum, der auf einer zeit- und temperaturunabhängigen Hyperfläche wandert, die die potentielle Energie repräsentiert. Wesentlich bestimmt wird die PEL durch die Minima der potentiellen Energie.

Von zentraler Bedeutung ist die Frage nach der Relevanz der PEL für die Beschreibung der dynamischen und thermodynamischen Eigenschaften eines Glasbildners (Sastry et al., 1998; Schröder et al., 1999). Einerseits ist die Relevanz der PEL offensichtlich, da die PEL eine hochdimensionale Darstellung der potentiellen Energie des Systems ist. Andererseits stellt sich die interessante Frage, ob die Physik des Glasbildners auch mit der auf die Minima und deren un-

¹Siehe (Debenedetti, 1997).

mittelbare Umgebung reduzierten PEL beschrieben werden kann. Für ein Lennard–Jones–System wurde in (Sastry et al., 1998) im Temperaturbereich $T < T_r$, in dem das System typische Merkmale einer unterkühlten Flüssigkeit zeigt, wie zum Beispiel die nichtexponentielle Relaxation der Korrelationsfunktionen, eine Abhängigkeit der mittleren Energie der Minima von der Temperatur beobachtet. Aus dieser Beobachtung schlossen die Autoren auf die Relevanz der PEL unterhalb der Temperatur T_r . Bemerkenswerterweise ist T_r signifikant größer als die kritische Temperatur T_c der Modenkopplungstheorie (Götze und Sjögren, 1992). In (Schröder et al., 1999) wurde gezeigt, dass nahe T_c die Dynamik des untersuchten Glasbildners als eine Superposition aus lokalen Vibrationen um Minima und Sprungprozessen zwischen Minima betrachtet werden kann. Dies ist ein direkter Hinweis auf die Relevanz der PEL im oben diskutierten Sinne.

Wie ist die anschaulich beschriebene Relaxation eines Glasbildners in die Begriffswelt der PEL einzuordnen? Im Falle des festkörper–ähnlichen Verhaltens entfernt sich ein jedes Teilchen nicht wesentlich vom über die Zeit gemittelten Schwerpunkt seiner Bewegung. Dieser entspricht einer Position in einer stabilen Teilchenanordnung. Diese stabile Teilchenanordnung im Ortsraum korrespondiert zu einem Minimum in der PEL. Die kollektiven Umordnungsprozesse entsprechen Übergängen zwischen Minima.

Die Relaxationsdynamik eines Glasbildners bei tiefen Temperaturen sollte deshalb wesentlich bestimmt werden durch die Topologie² der PEL; kurzreichweitige Fluktuationen um die Minima sollten vernachlässigbar sein. Wenn sich das System im wesentlichen in der Nähe der Minima aufhält, dann sollte eine harmonische Approximation der potentiellen Energie möglich sein. Damit kann die oben diskutierte Relevanz der PEL präzisiert werden durch die Frage nach der Möglichkeit zur Beschreibung der Eigenschaften des Systems durch die Minima und ihre unmittelbare Umgebung in harmonischer Approximation.³

In dieser Arbeit soll gezeigt werden, wie mittels Computersimulationen eine Vielzahl von Informationen über die PEL eines Modellglasbildners vom Lennard–Jones–Typ gewonnen und wie dann diese Informationen dazu genutzt werden können, Einsichten in die aufgeworfenen Fragenkomplexe zu erhalten, nämlich

(1) Relevanz der PEL:

Können die dynamischen und thermodynamischen Eigenschaften des Glasbildners allein auf der Basis der Minima und einer harmonischen Approximation der unmittelbaren Umgebung der Minima beschrieben werden? Wann und wie nehmen anharmonische Effekte Einfluss auf diese Eigenschaften?

(2) Topologie der PEL:

Welche topologischen Eigenschaften hat die PEL des untersuchten Glasbildners und wie bestimmen diese die Relaxationsdynamik?

Ein wichtiger technischer Punkt für die folgenden Untersuchungen ist die geschickte Wahl der Systemgröße N , um die über die PEL in der Simulation zugänglichen Informationen zu optimieren. Aufgrund der experimentell beobachteten endlichen Längenskalen bis hinab zur kalorimetrischen Glasübergangstemperatur (Donth, 1996; Tracht et al., 1998; Russell et al., 1998) kann das System im thermodynamischen Limes als System zweier schwach korrelierter Subsysteme betrachtet werden. Die potentielle Energie des Gesamtsystems ist damit die Summe zweier schwach korrelierter Beiträge und trägt damit nur noch sehr wenig Information über die Eigenschaften der PEL. Motiviert durch diese einfache Überlegung werden nur verhältnismäßig kleine Systeme untersucht.

Im Kapitel 1 werden die für diese Arbeit notwendigen speziellen und technischen Grundlagen zur Verfügung gestellt. Da verhältnismäßig kleine Systeme untersucht werden, wird in Kapitel 2 der Einfluss der Systemgröße auf die Dynamik und Struktur des Glasbildners betrachtet. In Kapitel 3 folgen Untersuchungen zur Frage der Relevanz der PEL im oben besprochenen Sinn auf

²Über einen möglicherweise hierarchischen Aufbau der PEL wird in (Stillinger, 1995) spekuliert.

³Befindet sich das System in einem Minimum, kann die Anharmonizität einfach bestimmt werden mittels der Analyse der Temperaturabhängigkeit der mittleren Schwankungen um dieses Minimum (Sastry et al., 1998). Bei höheren Temperaturen befindet sich das System nur noch kurze Zeit in der Nähe eines Minimums und die PEL verliert an Relevanz.

der Basis statistischer Eigenschaften der PEL. Die topologischen Eigenschaften der PEL und deren Einfluss auf die Relaxationsdynamik stehen im Mittelpunkt von Kapitel 4. Abschließend wird eine Zusammenfassung der Ergebnisse gegeben.⁴

⁴Um den Text schlank zu gestalten, werden alle ausführlichen Rechnungen in den Anhang ausgelagert.

Kapitel 1

Grundlagen

Betrachtet wird in dieser Arbeit ein kleiner Modellglasbildner in einer Computersimulation. Untersucht wird das Modellsystem mittels der Analyse seiner potentiellen Energielandschaft.

In diesem Kapitel werden die für diese Arbeit notwendigen speziellen und technischen Grundlagen zur Verfügung gestellt.¹ Zunächst wird das Modellsystem, die Dynamik und der gewählte Thermostat vorgestellt. Dann wird in das in dieser Arbeit zentrale Konzept der potentiellen Energielandschaft (PEL) eingeführt und die zur Abtastung der PEL benutzte Minimierungstechnik behandelt. Abschließend wird in Abschnitt 1.5 auf Simulationsdetails eingegangen.

1.1 Modellsystem

Das in dieser Arbeit untersuchte System ist ein Modellsystem für einen fragilen Glasbildner. Das Modellsystem besteht aus N Teilchen. Es gibt zwei Teilchensorten A und B , die im Verhältnis $4 : 1$ gemischt sind. Beide Teilchensorten haben die gleiche Masse: $m_A = m_B = m$. Das Potential wird aufgebaut aus einer Summe von effektiven Paarwechselwirkungen.²

Zur Beschreibung der effektiven Paarwechselwirkung von neutralen Atomen wird häufig das klassische Lennard–Jones(LJ)–Potential benutzt. Das klassische LJ–Potential ist gegeben durch

$$\begin{aligned} E_{LJ}(\Delta r) &= V \cdot \mathcal{V}(\Delta r/R) \\ \mathcal{V}(x) &= 4 \cdot (x^{-12} - x^{-6}) \end{aligned}$$

mit den Eigenschaften

$$\begin{aligned} \mathcal{V}(1) &= 0 \\ \mathcal{V}(2^{1/6}) &= -1 \\ \mathcal{V}'(2^{1/6}) &= 0, \end{aligned} \tag{1.1}$$

wobei Δr der Abstand der beiden wechselwirkenden Teilchen, V die Tiefe des Minimums und R der Nulldurchgang des LJ–Potentials ist. In Abbildung 1.1(a) ist das LJ–Potential gezeigt in einer Normierung, die die Eigenschaften (1.1) hervorhebt. Das LJ–Potential hat aus dem Blickwinkel des Aufwandes für eine Simulation den Nachteil unendlicher Reichweite. Deshalb ist es wünschenswert einen endlichen Cutoff für das Paarpotential einzuführen, von dem an das Paarpotential auf Null gesetzt wird. Es gibt verschiedene Möglichkeiten diesen Cutoff zu realisieren,

¹Auf eine allgemeine Einführungen in die Phänomene der unterkühlten Flüssigkeit und des Glasübergangs von Glasbildner wird verzichtet. Eine ausführliche Darstellung ist zum Beispiel in dem Übersichtsartikel (Götze, 1991) oder dem Lehrbuch (Debenedetti, 1997) zu finden.

²Prinzipiell ergibt sich die Grundzustandsenergie einer gegebenen Konfiguration von Atomen aus der Dichteverteilung der Elektronen und erfordert eine quantenmechanische Behandlung. In dem hier gewählten einfachen Ansatz wird auf eine quantenmechanische ab initio Berechnung oder die Berücksichtigung von Mehrkörperwechselwirkungen verzichtet und stattdessen die komplizierte physikalische Realität durch Anpassung der freien Parameter des Paarpotentials effektiv berücksichtigt.

abhängig von den Eigenschaften, die das gestutzte Paarpotential haben soll. In dieser Arbeit wird eine Funktionenfamilie $E^{(p)}$ benutzt, die in (Stillinger und Weber, 1983) vorgeschlagen wurde:

$$E^{(p)}(\Delta r) = V \cdot \mathcal{V}^{(p)}(\Delta r/R)$$

$$\mathcal{V}^{(p)}(x) = \begin{cases} A^{(p)} \cdot (x^{-12} - x^{-p}) \cdot \exp((x - a^{(p)})^{-1}), & 0 < x < a^{(p)} \\ 0, & x \geq a^{(p)} \end{cases} \quad (1.2)$$

Diese Funktionen haben einen endlichen Cutoff $a^{(p)}$ und die Eigenschaften (1.1) des LJ-Potentials. Sowohl die Funktionen $E^{(p)}$ als auch alle Ableitungen sind stetig. Die Parameter $a^{(p)}$ und $A^{(p)}$ wurden in (Stillinger und Weber, 1983) bestimmt und sind zu $p = 0, 3, 5, 6$ in Tabelle 1.1 angegeben.

Tabelle 1.1: Parameter für das reduzierte Paarpotential $\mathcal{V}^{(p)}$ in Gleichung (1.2).

p	$A^{(p)}$	$a^{(p)}$	$\mathcal{V}^{(p)''}(2^{1/6})$
0	8.805977	1.652194	67.426
3	8.096886	1.886613	60.399
5	6.767441	2.464918	57.655
6	4.000000	∞	57.146

Der Zusammenhang zwischen den Funktionen $E^{(p)}$ und dem LJ-Potential kann durch einen Grenzprozess dargestellt werden:

$$\lim_{p \rightarrow 6^-} E^{(p)}(\Delta r) = E_{LJ}(\Delta r)$$

$$\lim_{p \rightarrow 6^-} \mathcal{V}^{(p)}(x) = \mathcal{V}(x).$$

In Abbildung 1.1(a) sind das LJ-Potential und verschiedene Approximationen durch die Funktionen $E^{(p)}$ zu $p = 0, 3, 5, 6$ verglichen. Im repulsiven Teil des Paarpotentials ist die Approximation durch die Funktionen unabhängig von p sehr gut. In den zweiten Ableitungen im Paarpotentialminimum und im attraktiven Teil des Paarpotentials gibt es von p abhängige Unterschiede zwischen den Funktionen $E^{(p)}$ und dem LJ-Potential, wie auch aus Tabelle 1.1 hervorgeht.

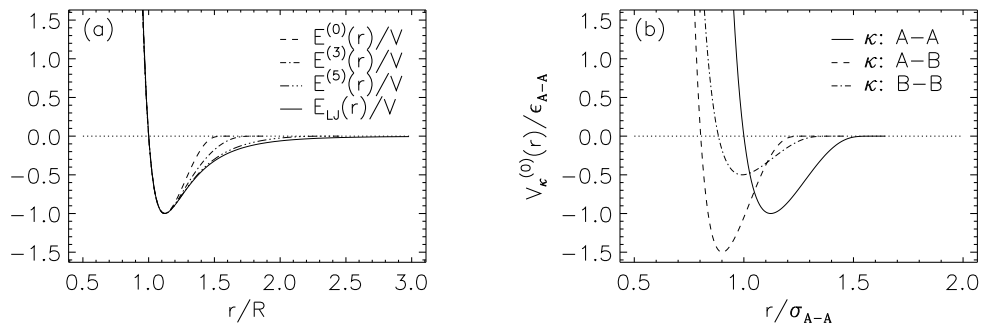


Abbildung 1.1: (a) Das Lennard-Jones(LJ)-Potential E_{LJ} und die Funktionen $E^{(p)}$ mit $p = 0, 1, 3$. (b) Ein Vergleich der (A - A), (A - B) und (B - B)-Paarwechselwirkungen für das in dieser Arbeit benutzte Modellsystem ($p = 0$).

Mit den effektiven Paarpotentialen $E^{(p)}$ läßt sich das Potential E eines zweikomponentigen Systems wie folgt schreiben:

$$\begin{aligned} E(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) &= \sum_{i < j}^N E_{\kappa(i)-\kappa(j)}^{(p)}(\Delta r_{ij}) \\ E_{\kappa(i)-\kappa(j)}^{(p)}(\Delta r_{ij}) &= V_{\kappa(i)-\kappa(j)} \cdot \mathcal{V}_{\kappa(i)-\kappa(j)}^{(p)}(\Delta r_{ij} / R_{\kappa(i)-\kappa(j)}) \\ \mathcal{V}_{\kappa(i)-\kappa(j)}^{(p)}(x) &= \begin{cases} A^{(p)} \cdot (x^{-12} - x^{-p}) \cdot \exp((x - a^{(p)})^{-1}), & 0 < x < a^{(p)} \\ 0, & x \geq a^{(p)} \end{cases}, \end{aligned}$$

wobei $\Delta r_{ij} := |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ den Abstand zweier Teilchen und $\kappa(i) \in \{A, B\}$ die Teilchensorte bezeichnet.

Die gewählten Parameter sollen sowohl ein realitätsnahes Modell als auch gute Simulationseigenschaften gewährleisten. Der folgende Parametersatz, der in (Weber und Stillinger, 1985a) zur Beschreibung der Wechselwirkungen in einer Ni(A)-P(B)-Legierung³ entwickelt wurde, wird in dieser Arbeit benutzt und ist in skalierten, reduzierten Einheiten⁴ gegeben:

(1) Für alle Wechselwirkungen ($A - A$), ($A - B$) und ($B - B$):

$$p = 0, \quad a^{*(0)} = 1.652194, \quad A^{(0)} = 8.805977. \quad (1.3)$$

(2) Für die ($A - A$)-Wechselwirkung:

$$V_{A-A}^* = 1.0, \quad R_{A-A}^* = 1.0. \quad (1.4)$$

(3) Für die ($A - B$)-Wechselwirkung:

$$V_{A-B}^* = 1.5, \quad R_{A-B}^* = 2.00/2.49 \approx 0.803. \quad (1.5)$$

(4) Für die ($B - B$)-Wechselwirkung:

$$V_{B-B}^* = 0.5, \quad R_{B-B}^* = 2.20/2.49 \approx 0.884. \quad (1.6)$$

Mit dem Parametersatz (1.3)–(1.6) wurden von Stillinger und Weber für statische Eigenschaften⁵ und von Andersen und Kob mit (1.4)–(1.6) im Hinblick auf dynamische Eigenschaften⁶ des Systems positive Erfahrungen gesammelt.

³Die Viskosität einer Ni-P-Legierung (Wang et al., 1988; Lee und Kui, 1994) zeigt ein für fragile Glasbildner typisches Abweichen vom Arrheniusverhalten im Bereich tiefer Temperaturen bis zu T_g hinab.

⁴Aus den Größen Energie, Länge und Masse läßt sich ein Einheitensystem aufbauen (Frenkel und Smit, 1996). Ein reduziertes Einheitensystem benutzt als Basiseinheiten systemeigene Skalen. In dieser Arbeit wird für die Energie als Basiseinheit V_{A-A} , für die Länge als Basiseinheit R_{A-A} und für die Masse als Basiseinheit m gewählt. Daraus lassen sich die Einheit für die Zeit $\tau = R_{A-A} \cdot \sqrt{m/V_{A-A}}$ und für die Temperatur $\Theta = V_{A-A}/k_B$ ableiten. In reduzierten Einheiten angegebene Größen sind mit einem Stern * gekennzeichnet. Für eine Energie E , eine Länge L , eine Masse M , eine Zeit t und eine Temperatur T ergibt sich in reduzierten Einheiten:

$$E^* = E/V_{A-A}, \quad L^* = L/R_{A-A}, \quad M^* = M/m, \quad t^* = t/\tau \quad \text{und} \quad T^* = T/\Theta.$$

Werden darüberhinaus die Basisgrößen und die Boltzmann-Konstante auf die Einheitslänge skaliert:

$$V_{A-A} = 1, \quad R_{A-A} = 1, \quad m = 1, \quad k_B = 1 \quad \Rightarrow \quad \tau = 1, \quad \Theta = 1,$$

dann haben die in dieser Arbeit vorkommenden Größen und zugehörigen Größen in skalierten, reduzierten Einheiten den selben Zahlenwert und der Stern * kann ohne Zweideutigkeiten unterdrückt werden.

⁵Viele wichtige Elemente von Röntgenstrukturuntersuchungen an einer Ni-P-Legierung konnten in (Weber und Stillinger, 1985a) reproduziert werden. In einer folgenden Arbeit (Weber und Stillinger, 1985b) wurden die Parameter nochmals verbessert. Diese Verbesserungen werden hier nicht berücksichtigt. Zu bemerken ist, dass bei Stillinger und Weber die beiden Teilchensorten nicht die gleiche Masse hatten, sondern das Massenverhältnis $m_{\text{Ni}(A)} : m_{\text{P}(B)} = 2 : 1$ einer realen Ni(A)-P(B)-Legierung.

⁶In (Kob und Andersen, 1995a; Kob und Andersen, 1995b) zeigte sich, dass das System auch in sehr langen Simulationen weder entmischte noch kristallisierte. Zu bemerken ist, dass von Andersen und Kob eine andere Strategie zur Einführung eines endlichen Cutoff verfolgt wurde. Der Cutoff wurde zu $2.5 \cdot R_{\kappa(i)-\kappa(j)}$ ($\kappa(i) \in \{A, B\}$) gewählt und die Paarpotentialkurve so verschoben, dass sie am Cutoff stetig blieb. Der Einfluss der unterschiedlichen Realisierung des endlichen Cutoff z. B auf die Dynamik wird in Abschnitt 2.2 diskutiert.

Um die gewonnenen Ergebnisse der Simulation in skalierten, reduzierten Einheiten mit Experimenten vergleichen zu können, ist eine Reskalierung und Redimensionierung erforderlich. Für die Ni(A)-P(B)-Legierung ist die Umrechnung in Tabelle 1.2 angegeben.

Tabelle 1.2: Umrechnung innerhalb des reduzierten Einheitensystems von skalierten auf reale Einheiten für eine Ni(A)-P(B)-Legierung.

Grösse	skalierte Einheiten	reale Einheiten
Länge	$R_{A-A} = 1$	$\longleftrightarrow R_{A-A} = 2.218 \cdot \text{Å}$
Energie	$V_{A-A} = 1$	$\longleftrightarrow V_{A-A} = 12.891 \cdot 10^{-21} \text{J}$
Masse	$m = 1$	$\longleftrightarrow m = 1.028 \cdot 10^{-25} \cdot \text{kg}$
Zeit	$\tau = 1$	$\longleftrightarrow \tau = 0.626 \cdot \text{ps}$
Temperatur	$\Theta = 1$	$\longleftrightarrow \Theta = 934 \cdot \text{K}$

Von nun ab werden alle Größen in skalierten, reduzierten Einheiten angegeben und zur Vereinfachung der Notation auf eine Kennzeichnung mit dem Stern * verzichtet!

1.2 Molekulardynamik im NVT-Ensemble

Wesentlich hängt die Wahl der Dynamik von der Frage ab, inwieweit quantenmechanische Effekte zu berücksichtigen sind. Zur Abschätzung des Einflusses quantenmechanischer Effekte kann ein Vergleich der de-Broglie-Wellenlänge $\Lambda(T) = h/\sqrt{2 \cdot \pi \cdot m \cdot k_B \cdot T}$ mit typischen mittleren Abständen benachbarter Teilchen benutzt werden. Ist die de-Broglie-Wellenlänge bei einer gegebenen Temperatur wesentlich kleiner als der typische Abstand zweier benachbarter Teilchen, so können für diese Temperatur quantenmechanische Effekte vernachlässigt werden. Die de-Broglie-Wellenlänge einer A-B-Legierung bei der Vogel-Fulcher-Temperatur der A-Teilchen⁷ $T_{0,A} = 0.35$ ist

$$\Lambda_B(T_{0,B}) < \Lambda_A(T_{0,A}) = \frac{0.033}{\sqrt{T_{0,A}}} = 0.056 \ll 0.803 = R_{A-B} < R_{B-B} < R_{A-A}$$

und damit sehr viel kleiner als der mittlere Abstand zweier benachbarter Teilchen, die sich bei so tiefer Temperatur im wesentlichen in der Nähe der Paarpotentialminima aufhalten. Deshalb sind für den in dieser Arbeit untersuchten Temperaturbereich oberhalb der kritischen Temperatur⁸ $T_c > T_{0,A}$ quantenmechanische Effekte zu vernachlässigen und eine klassische Dynamik ist angemessen.

Integrator

Die Gesamtenergie eines als klassisch betrachteten wechselwirkenden Vielteilchensystems sei⁹

$$H(\{\vec{v}_i\}, \{\vec{r}_i\}) = K(\{\vec{v}_i\}) + E(\{\vec{r}_i\}) = \frac{1}{2} \sum_i m \cdot \vec{v}_i^2 + E(\{\vec{r}_i\}).$$

⁷Die Abschätzung der Vogel-Fulcher-Temperaturen $T_{0,\{A,B\}}$ wird in Abschnitt 2.2 diskutiert.

⁸Die Abschätzung der kritischen Temperaturen T_c wird in Abschnitt 2.2 diskutiert.

⁹Hier und im Folgenden werden i, j und j' als Teilchenindex benutzt und laufen über $\{1, \dots, N\}$. Daneben wird häufig die vereinfachte Notation $\{\vec{v}_i\}$ oder $\{\vec{r}_i\}$ für $\vec{v}_1, \dots, \vec{v}_N$ oder $\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N$ verwendet.

Die Dynamik dieses Systems ist durch die Newtonschen Bewegungsgleichungen gegeben:

$$m \cdot \frac{d^2}{dt^2} \vec{r}_i(t) = \vec{F}_i(\{\vec{r}_i\}) = -\vec{\nabla}_i E(\{\vec{r}_i\}).$$

Im Allgemeinen kann dieses gekoppelte partielle Differentialgleichungssystem nicht analytisch gelöst werden. Zur numerischen Lösung mittels Molekulardynamik (**MD**) stehen eine Vielzahl ausgefeilter Techniken zur Verfügung. In dieser Arbeit wird der Velocity-Verlet-Algorithmus (Harberland et al., 1995)

$$\begin{aligned} \vec{r}_i(t+h) &= \vec{r}_i(t) + h \cdot \vec{v}_i(t) + \frac{h^2}{2 \cdot m} \cdot \vec{F}_i(t) \\ \vec{v}_i(t+h) &= \vec{v}_i(t) + \frac{h}{2 \cdot m} \cdot (\vec{F}_i(t+h) + \vec{F}_i(t)) \end{aligned} \quad (1.7)$$

benutzt. Die Trajektorie wird stückweise mit dem Zeitinkrement h berechnet. Der Velocity-Verlet-Algorithmus ist ein einfacher und robuster Integrator, benötigt aber ein sehr kleines Zeitinkrement im Vergleich zu anderen Integratoren. Der Velocity-Verlet-Algorithmus gehört in die Klasse der symplektischen Integratoren. Symplektische Integratoren zeichnen sich durch Phasenraumerhaltung und Zeitumkehrinvarianz aus. Diese Eigenschaften stehen in engem Zusammenhang zur Langzeitstabilität der Gesamtenergieerhaltung dieser Algorithmen (Frenkel und Smit, 1996).

Mittelwertbestimmung

Auf der Basis einer klassischen Dynamik sollen in der Simulation mittels der statistischen Mechanik Mittelwerte physikalischer Größen des Vielteilchensystems berechnet werden. Allgemein kann zur Bestimmung des Mittelwertes einer physikalischen Größe \mathcal{A} das Zeitmittel

$$\bar{\mathcal{A}} := \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \cdot \int_0^t dt' \cdot \mathcal{A}(t')$$

oder ein Ensemblemittel¹⁰

$$\langle \mathcal{A} \rangle_{MK} := \int \prod_j d\vec{r}_j \cdot \prod_{j'} d\vec{p}_{j'} \cdot \mathcal{A}(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{p}_i\}) \cdot f_{MK}(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{p}_i\})$$

betrachtet werden. Die Äquivalenz beider Methoden wird durch die Ergodenhypothese ausgedrückt.

In einer Simulation ist die Basis einer Mittelwertberechnung ein endliches Zeitmittel

$$\mathcal{A}_t := \frac{1}{t} \cdot \int_0^t dt' \cdot \mathcal{A}(t')$$

über einen Simulationslauf der Länge t . Die Mittelung über ein endliches Zeitintervall $[0, t]$ führt zu einer relativen Varianz in \mathcal{A}_t :

$$\frac{\langle \mathcal{A}_t^2 \rangle_{MK} - \langle \mathcal{A}_t \rangle_{MK}^2}{\langle \mathcal{A} \rangle_{MK}^2} \approx \frac{2 \cdot t_A^c}{t} \cdot \frac{\langle \mathcal{A}^2 \rangle_{MK} - \langle \mathcal{A} \rangle_{MK}^2}{\langle \mathcal{A} \rangle_{MK}^2},$$

wobei t_A^c die charakteristische Zerfallszeit der Selbstkorrelation von \mathcal{A} ist. Kann darüber hinaus \mathcal{A} als Summe von N unkorrelierten Einteilchenbeiträgen α geschrieben werden, d. h. es gilt $\langle \mathcal{A} \rangle_{MK} = N \cdot \langle \alpha \rangle_{MK}$, dann ergibt sich für die relative Varianz von \mathcal{A}_t :

$$\frac{\langle \mathcal{A}_t^2 \rangle_{MK} - \langle \mathcal{A}_t \rangle_{MK}^2}{\langle \mathcal{A} \rangle_{MK}^2} \approx \frac{2 \cdot t_A^c}{N \cdot t} \cdot \frac{\langle \alpha^2 \rangle_{MK} - \langle \alpha \rangle_{MK}^2}{\langle \alpha \rangle_{MK}^2}.$$

¹⁰Hier ist beispielsweise f_{MK} die mikrokanonische Verteilungsfunktion und damit $\langle \dots \rangle_{MK}$ ein mikrokanonisches Ensemblemittel.

Damit ist der Einfluss einer endlichen Simulationslänge und der Größe des Ensembles von gleicher Bedeutung für die statistische Zuverlässigkeit eines Mittelwertes einer physikalischen Messgröße, die sich als Summe unkorrelierter Einteilchenbeiträge darstellen lässt (Frenkel und Smit, 1996).

Eine Simulation bei konstanter Teilchenzahl, Volumen und Gesamtenergie korrespondiert somit unter der Annahme der Ergodenhypothese und unter Berücksichtigung statistischer Unsicherheit zum mikrokanonischen Ensemble (NVE-Ensemble). Analoges gilt für eine Simulation bei konstanter Teilchenzahl, Volumen, Temperatur und das kanonische Ensemble (NVT-Ensemble).

Thermostat

Die interessanten Phänomene des untersuchten Modellglasbildners werden gesteuert von dem thermodynamischen Freiheitsgrad Temperatur. Deshalb sind Simulationen bei vorgegebener Temperatur (NVT-Ensemble) und nicht bei vorgegebener Gesamtenergie für die in dieser Arbeit behandelten Fragestellungen sinnvoll.

Bei Thermostaten gibt es zwei prinzipiell verschiedene Verfahren. Die Temperierung kann durch einen differentiellen (z. B. Gaußscher isokinetischer Thermostat) oder integralen (z. B. Nose-Hoover-Thermostat) Rückkopplungsmechanismus realisiert werden (Evans und Morriss, 1990). In dieser Arbeit kommt eine sehr einfache Version eines differentiellen Mechanismus zum Einsatz.

Um die Temperatur in einer MD-Simulation zu bestimmen, muss diese durch Orte und Impulse dargestellt werden. Ein einfacher Zusammenhang zwischen der mittleren kinetischen Energie pro Teilchen und der Temperatur ist durch den Gleichverteilungssatz gegeben:

$$\left\langle \frac{1}{2} \cdot m \cdot v_{i,\alpha}^2 \right\rangle_K = \frac{1}{2} \cdot k_B \cdot T, \quad \alpha \in \{x, y, z\}, \quad (1.8)$$

wobei $\langle \dots \rangle_K$ das kanonische Ensemble bezeichnet. Dieser Ansatz erfordert eine Zeitmittelung zur Realisierung des Ensemblemittels (siehe Seite 9) in der MD-Simulation. Die genaue Bestimmung der Temperatur ist erst nach einem hinreichend langen Teil des Simulationslaufes möglich. Eine gezielte Temperierung ist mittels (1.8) kaum zu realisieren. Aber durch (1.8) wird die Definition einer instantanen oder kinetischen Temperatur

$$T_t := \sum_i \frac{m \cdot \vec{v}_i^2(t)}{k_B \cdot N_f} = \frac{2 \cdot K(t)}{k_B \cdot N_f}$$

nahegelegt, wobei N_f die Anzahl der Freiheitsgrade des Systems ist. Die kinetische Temperatur sollte nicht mit der thermodynamischen Temperatur verwechselt werden.¹¹ Der einfachste Ansatz für einen Thermostaten ergibt sich aus der Forderung der Gleichheit der kinetischen und thermodynamischen Temperatur und damit der Konstanz der kinetischen Energie:

$$T = T_t \Rightarrow K(t) = K(0) =: K_0.$$

Wie die Bewegungsgleichungen unter der nichtholonomen Zwangsbedingung konstanter kinetischer Energie aussehen, folgt aus dem Gaußschen Prinzip des geringsten Zwanges¹²:

$$m \cdot \frac{d^2}{dt^2} \vec{r}_i(t) = \vec{F}_i(t) - m \cdot \zeta_G(t) \cdot \vec{v}_i(t) \quad (1.9)$$

¹¹Im kanonischen Ensemble ergibt sich für die relative Varianz der kinetischen Energie eines Teilchens in 3 Dimensionen

$$\frac{K(\vec{v}_1)^2_K - \langle K(\vec{v}_1) \rangle_K^2}{\langle K(\vec{v}_1) \rangle_K^2} = \frac{2}{3}$$

und damit für die relative Varianz der kinetischen Temperatur

$$\frac{T_t^2_K - \langle T_t \rangle_K^2}{\langle T_t \rangle_K^2} = \frac{2}{3 \cdot N}.$$

In einem endlichen kanonischen Ensemble schwankt also die kinetische Temperatur im Gegensatz zur thermodynamischen Temperatur.

¹²Das Gaußsche Prinzip (Evans und Morriss, 1990) besagt: Für eine Bewegung $m \cdot \vec{a}_i = \vec{F}_i + \vec{F}_i^c$ unter einer Zwangskraft \vec{F}_i^c ist die aktuelle physikalische Beschleunigung \vec{a}_i gerade so, dass die Zwangskraft in einem „Gaußschen kleinste

mit

$$\zeta_G(t) := \frac{\sum_i \vec{v}_i(t) \cdot \vec{F}_i(t)}{\sum_j m \cdot \vec{v}_j^2(t)} = -\frac{1}{2 \cdot K_0} \cdot \frac{d}{dt} E(t). \quad (1.10)$$

Diese Bewegungsgleichungen werden auch als Gaußscher isokinetischer Thermostat (IKT) bezeichnet. Zu bemerken ist:

- (1) Der IKT kann nicht für ein System mit nur einem Freiheitsgrad benutzt werden, jedoch schon zwei können ausreichen (z. B. zwei harte Scheiben mit periodischen Randbedingungen (Hoover, 1991)).
- (2) Der IKT hat eine zeitreversible Dynamik (Hoover, 1991).
- (3) Der IKT führt nicht zum kanonischen Ensemble, wie schon in einer Fußnote auf Seite 10 ausgeführt. In der Praxis ist dieser Unterschied aber häufig unbedeutend. Vorsicht ist dann geboten, wenn es um die Messung von Mittelwerten fluktuationssensitiver Größen geht (Frenkel und Smit, 1996).

Die zum IKT gehörende isokinetische Verteilungsfunktion f_{IK} (Evans und Morriss, 1990)

$$f_{IK}(\{\vec{p}_i\}, \{\vec{r}_i\}) = \frac{\exp(-\beta \cdot E(\{\vec{r}_i\})) \cdot \delta(K(\{\vec{p}_i\}) - K_0)}{\int \prod_j d\vec{r}_j \cdot \prod_{j'} d\vec{p}_{j'} \cdot \exp(-\beta \cdot E(\{\vec{r}_i\})) \cdot \delta(K(\{\vec{p}_i\}) - K_0)},$$

mit

$$\begin{aligned} \vec{p}_i &= m \cdot \vec{v}_i = m \cdot \frac{d}{dt} \vec{r}_i \\ \beta &:= \frac{1}{k_B \cdot T} = \frac{N_f}{2 \cdot K_0} \end{aligned}$$

ist eine Gleichgewichtslösung der Liouville-Gleichung (Evans und Morriss, 1990). Im isokinetischen Ensemble wird der Mittelwert einer Observablen \mathcal{A} mittels der isokinetischen Verteilungsfunktion $f_{IK}(\{\vec{p}_i\}, \{\vec{r}_i\})$ berechnet:

$$\langle \mathcal{A} \rangle_{IK} := \int \prod_j d\vec{r}_j \cdot \prod_{j'} d\vec{p}_{j'} \cdot \mathcal{A} \cdot f_{IK}(\{\vec{p}_i\}, \{\vec{r}_i\}).$$

Auch hier einige Bemerkungen:

- (1) Der Phasenraum eines IKT ist kompressibel (Evans und Morriss, 1990).
- (2) Die isokinetische Verteilungsfunktion hat eine sehr einfache Form: Die kinetischen Freiheitsgrade sind mikrokanonisch verteilt, während die Konfigurationsfreiheitsgrade kanonisch verteilt sind. Damit haben das kanonische und das isokinetische Ensemble das selbe Konfigurationsintegral.

Quadrat“ Sinn

$$\frac{\partial}{\partial \vec{a}_i} \left(\frac{1}{2 \cdot m} \cdot \sum_i \vec{F}_i^c \right)^2 - \lambda \cdot G(\vec{a}_1, \dots, \vec{a}_N) = 0$$

minimiert wird, wobei λ der Lagrange-Parameter zur beschleunigungsabhängigen Zwangsbedingung $G(\vec{a}_1, \dots, \vec{a}_N)$ ist. Im Falle einer konstanten kinetischen Energie

$$\sum_i \frac{m \cdot \vec{v}_i^2(t)}{2} = \frac{N_f \cdot T \cdot k_B}{2}$$

erhält man die beschleunigungsabhängige Zwangskraft durch eine Zeitableitung:

$$G(\vec{a}_1, \dots, \vec{a}_N) = \sum_i m \cdot \vec{v}_i \cdot \vec{a}_i.$$

Die Auswertung der aus der Extremwertbedingung folgenden Bewegungsgleichung und der beschleunigungsabhängigen Zwangskraft erlaubt die Berechnung des Lagrange-Parameters. Einsetzen des Lagrange-Parameters in die Bewegungsgleichung ergibt (1.9).

(3) Die Zahl der Freiheitsgrade ergibt sich zu:

$$N_f = 3 \cdot N - 4. \quad (1.11)$$

Dies resultiert aus der Erhaltung des Gesamtimpulses und der kinetischen Energie beim IKT, die zum Einfrieren von vier Freiheitsgraden führt.

Eine Realisierung des IKT in einer Simulation bei Verwendung eines sehr kleinen Zeitinkrements für den Integrationssschritt ist die Velocity-Rescaling-Methode (Hoffmann und Schreiber, 1996). Beim Velocity-Rescaling wird nach jedem Integrationssschritt¹³ die Geschwindigkeit so skaliert, dass die kinetische Energie auf einen vorgegebenen Wert K_0 festgehalten wird.

$$\vec{v}_i(t+h+0) := \vec{v}_i(t+h) \cdot \sqrt{\frac{K_0}{K(t+h)}}$$

Mit $\vec{v}_i(\dots+0)$ wird die Geschwindigkeit nach der Reskalierung bezeichnet. Die Änderung der Geschwindigkeit $\delta\vec{v}_i$ durch Reskalierung ist:

$$\delta\vec{v}_i(t+h+0) := \vec{v}_i(t+h+0) - \vec{v}_i(t+h). \quad (1.12)$$

Da vor der Reskalierung für die Änderung der kinetischen Energie pro Integrationssschritt $\delta K(t+h) := K(t+h) - K_0$ und die Änderung der potentiellen Energie pro Integrationssschritt $\delta E(t+h) := E(t+h) - E(t)$ aufgrund der Erhaltung der Gesamtenergie gilt: $\delta K(t+h) = -\delta E(t+h)$, folgt für die Änderung der Geschwindigkeit $\delta\vec{v}_i$ durch die Reskalierung:

$$\begin{aligned} \delta\vec{v}_i(t+h+0) &= \vec{v}_i(t+h) \cdot \left(\sqrt{\frac{K_0}{K(t+h)}} - 1 \right) \\ &= \vec{v}_i(t+h) \cdot \left(\sqrt{\frac{K_0}{K_0 + \delta K(t+h)}} - 1 \right) \\ &\approx -\frac{1}{2} \cdot \frac{\delta K(t+h)}{K_0} \cdot \vec{v}_i(t+h) \\ &= \frac{1}{2} \cdot \frac{\delta E(t+h)}{K_0} \cdot \vec{v}_i(t+h). \end{aligned}$$

Für kleine Zeitinkremente h ist: $\delta E(t+h)/h \approx dE(t)/dt \stackrel{(1.10)}{=} -2 \cdot K_0 \cdot \zeta_G(t)$. Damit ergibt sich für die Änderung der Geschwindigkeit durch Reskalierung:

$$\begin{aligned} \delta\vec{v}_i(t+h+0) &\approx \frac{1}{2} \cdot \frac{\delta E(t+h)}{K_0} \cdot \vec{v}_i(t+h) \\ &= -\zeta_G(t) \cdot \vec{v}_i(t+h) \cdot h. \end{aligned}$$

Dies und (1.12) in (1.7) eingesetzt liefert:

$$m \cdot \frac{\vec{v}_i(t+h+0) - \vec{v}_i(t)}{h} \approx \frac{1}{2} \cdot \left(\vec{F}_i(t+h) + \vec{F}_i(t) \right) - m \cdot \zeta_G(t) \cdot \vec{v}_i(t+h)$$

und führt für $h \rightarrow 0$ zu (1.9) Also sind für kleine Zeitinkremente h die Änderung der Geschwindigkeit durch die Zwangsbedingung konstanter kinetischer Energie beim IKT und durch Velocity-Rescaling gleich.

Periodische Randbedingungen

Die mit dem endlichen Modellsystem erzielten Resultate sollen repräsentativ sein für ein makroskopisches System. Für das Verhältnis von Oberfläche F zu Volumen V gilt: $F/V \propto N^{-1/3}$. Bei

¹³In dieser Arbeit wird dazu der auf Seite 9 beschriebene Velocity-Verlet-Algorithmus benutzt.

einem makroskopischen System spielt also die Oberfläche keine Rolle. Damit führen offene, feste oder periodische Randbedingungen bei einem makroskopischen System zu den selben Resultaten. Wie groß muss ein Modellsystem sein, um in dieser Hinsicht als makroskopisch zu gelten? Für ein kubisches Gitter aus 10^3 Teilchen sind etwa 49% der Teilchen an der Oberfläche und sogar für 10^6 Teilchen noch 6%.

Zur Simulation eines makroskopischen Systems müssen also die Randbedingungen so gewählt werden, dass das endliche Modellsystem Teil eines unendlichen Systems ist. Dies kann durch die Wahl periodischer Randbedingungen erreicht werden. Das Volumen V des Modellsystems wird aufgefasst als primitive Zelle eines unendlichen periodischen Gitters identischer Zellen. Ein Teilchen am Ursprung einer Zelle wechselwirkt abhängig von der Reichweite der Wechselwirkung nicht nur mit Teilchen der eigenen Zelle sondern auch mit Teilchen der periodischen Bilder. Obwohl periodische Randbedingungen zur Simulation eines makroskopischen Systems sehr effektiv sind, ist einiges zu beachten:

- (1) Aufgrund der Periodizität sind nur Fluktuationen mit einer Wellenlänge kleiner als die Zellenkantenlänge erlaubt.
- (2) In einem solchen periodischen System sind Impuls, Masse und Energie erhalten. Keine Erhaltungsgröße ist der Drehimpuls.

1.3 Potentielle Energielandschaft

Die Relaxation eines Glasbildners kann anschaulich wie folgt dargestellt werden: Unter Abkühlung verändert sich das Verhalten des Glasbildners stetig vom flüssigkeit-ähnlichen hin zu einem festkörper-ähnlichen. Im Falle des festkörper-ähnlichen Verhaltens entfernt sich ein jedes Teilchen nicht wesentlich vom über die Zeit gemittelten Schwerpunkt seiner Bewegung. Der über die Zeit gemittelte Schwerpunkt der Bewegung eines Teilchens entspricht einer Position in einer stabilen Teilchenanordnung. Die Teilchen vibrieren also um die Positionen in dieser stabilen Teilchenanordnung. Nur selten kommt es zu größeren Bewegungen von Teilchen in Rahmen von kollektiven Umordnungsprozessen. Diese werden auch als Sprünge bezeichnet und machen sich durch eine zusätzliche Erhebung in der van Hove Korrelationsfunktion bemerkbar (Bernu et al., 1987; Barrat und Roux, 1991).

Welche Informationen über ein klassisches Vielteilchensystem werden benötigt, um all seine physikalischen Eigenschaften zu berechnen? Die dynamischen Eigenschaften, wie z. B. Transporteigenschaften, folgen aus den Newtonschen Bewegungsgleichungen

$$m \cdot \frac{d^2}{dt^2} \vec{r}_i(t) = \vec{F}_i(\{\vec{r}_i(t)\}) = -\vec{\nabla}_i E(\{\vec{r}_i(t)\}).$$

Die thermodynamischen Eigenschaften können mit Methoden der statistischen Mechanik z. B. aus der kanonischen Zustandssumme gewonnen werden:¹⁴

$$Z_K(T) = \frac{\Lambda(T)^{-3N}}{N!} \underbrace{\int \prod_j d\vec{r}_j \cdot \exp(-\beta \cdot E(\{\vec{r}_i\}))}_{=: Z(T)}, \quad (1.13)$$

wobei $Z(T)$ das Konfigurationsintegral ist. Es genügt damit neben dem Systemparameter Masse m allein die Kenntnis der potentiellen Energie $E(\{\vec{r}_i\})$ als Funktion der Teilchenkoordinaten $\{\vec{r}_i\}$ zur Vorhersage.

Diese sehr allgemeine Aussage wird in der Praxis relativiert durch die Tatsache, dass nur für sehr wenige Systeme die Zustandssumme einfach analytisch berechnet werden kann. Ein Beispiel ist der ideale kristalline Festkörper bei tiefen Temperaturen. Dessen potentielle Energie $E(\{\vec{r}_i\})$ besitzt ein einziges Minimum: $E_0 = E(\{\vec{r}_{0,i}\})$. Die Anordnung der Teilchen in diesem Minimum

¹⁴Es werden folgende Bezeichnungen benutzt: $\beta := 1/(k_B \cdot T)$ ist ein Maß für die inverse Temperatur und $\Lambda(T) := h/\sqrt{2 \cdot \pi \cdot m \cdot k_B \cdot T}$ ist die de-Broglie-Wellenlänge.

$\{\vec{r}_{0,i}\}$ entspricht gerade der Struktur des idealen Kristallgitters. Bei tiefen Temperaturen bewegt sich ein jedes Teilchen unabhängig von den anderen Teilchen um seine Kristallgitterposition wie in einem harmonischen Potential. Damit lässt sich die potentielle Energie des kristallinen Festkörpers bei tiefen Temperaturen schreiben als Summe harmonischer Schwingungen um die Kristallgitterpositionen. Für dieses Modell des kristallinen Festkörpers bei tiefen Temperaturen kann sehr einfach die kanonische Zustandssumme berechnet werden.¹⁵

Woraus resultiert die einfache analytische Berechenbarkeit der Zustandssumme des kristallinen Festkörpers bei tiefen Temperaturen? Der ideale kristalline Festkörper bei tiefen Temperaturen besitzt zwei nützliche Eigenschaften. Erstens hat die potentielle Energie $E(\{\vec{r}_i\})$ des Systems nur ein Minimum, den Kristall. Zweitens ist der Phasenraum um dieses Minimum harmonisch. Geht eine der beiden Eigenschaften verloren, verkompliziert sich die Berechnung der Zustandssumme.¹⁶

Konzept

Ein Glasbildner hat eine potentielle Energie mit einer Vielzahl von Minima.¹⁷ Wie lässt sich die Zustandssumme eines solchen Systems darstellen? Hilfreich ist ein Wechsel der Perspektive wie von M. Goldstein (Goldstein, 1969) vorgeschlagen. Die potentielle Energie $E(\{\vec{r}_i\})$ wird betrachtet als $(3 \cdot N)$ -dimensionale Hyperfläche über dem $(3 \cdot N)$ -dimensionalen Konfigurationsraum. In dieser Interpretation wird die potentielle Energie als potentielle Energielandschaft (**PEL**) angesprochen. Die PEL ist temperaturunabhängig. Temperaturabhängig ist dagegen die Wahrscheinlichkeit sich über einem bestimmten $(3 \cdot N)$ -dimensionalen Punkt $\{\vec{r}_i\}$ auf der PEL zu befinden und ist gegeben durch den Boltzmann-Faktor und das Konfigurationsintegral:

$$\frac{\exp(-\beta \cdot E(\{\vec{r}_i\}))}{Z(T)}$$

Der Zustand des Systems wird repräsentiert durch einen Punkt, der auf der temperaturunabhängigen PEL wandert mit einer $(3 \cdot N)$ -dimensionalen Geschwindigkeit, deren Mittelwert wiederum temperaturabhängig ist.

Wie ist das im ersten Absatz anschaulich beschriebene Verhalten eines Glasbildners in die Begriffswelt der PEL einzuordnen? Im Falle des festkörper-ähnlichen Verhaltens entfernt sich ein

¹⁵Die potentielle Energie des idealen kristallinen Festkörpers bei tiefen Temperaturen lässt sich schreiben als Summe harmonischer Schwingungen um die Kristallgitterpositionen $\{\vec{r}_{0,i}\}$:

$$E(\{\vec{r}_i\}) = E_0 + \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=x,y,z} \nu_{i,\alpha} \frac{\nu_{i,\alpha}}{2} \cdot (r_{i,\alpha} - r_{0,i,\alpha})^2 \quad ,$$

wobei $\vec{r}_i = (r_{i,x}, r_{i,y}, r_{i,z})^T$ die Position des i -ten Teilchen ist und die $\nu_{i,\alpha}$ die $3 \cdot N$ harmonischen Kraftkonstanten des Systems sind. Da der kristalline Festkörper mechanisch stabil ist, sind alle harmonischen Kraftkonstanten positiv. Ungenutzt bleibt in der folgenden Darstellung, dass die $3 \cdot N$ Kraftkonstanten aufgrund der hohen Symmetrie eines kristallinen Festkörpers nicht alle verschieden sind (Ashcroft und Mermin, 1976) sondern eine starke Entartung vorliegt. Auf der Basis dieser Überlegungen lässt sich die kanonische Zustandssumme des kristallinen Festkörpers bei tiefen Temperaturen leicht berechnen:

$$\begin{aligned} Z_K(T) &= \frac{\Lambda(T)^{-3 \cdot N}}{N!} \int \prod_j d\vec{r}_j \cdot \exp(-\beta \cdot E(\{\vec{r}_i\})) \\ &= \frac{\Lambda(T)^{-3 \cdot N}}{N!} \cdot \exp(-\beta \cdot E_0) \cdot \prod_{i=1}^N \prod_{\alpha=x,y,z} \frac{2 \cdot \pi}{\beta \cdot \nu_{i,\alpha}}^{1/2} \\ &= \frac{\exp(-\beta \cdot E_0)}{N!} \cdot \frac{2 \cdot \pi \cdot m}{h \cdot \beta}^{3 \cdot N} \cdot \prod_{i=1}^N \prod_{\alpha=x,y,z} \frac{1}{\nu_{i,\alpha}}^{1/2} \end{aligned}$$

¹⁶In diesem Abschnitt steht die Frage nach der Berechnung der Zustandssumme eines Systems mit einer potentiellen Energie mit einer Vielzahl von Minima zur Diskussion. Die Problematik der Berücksichtigung harmonischer und anharmonischer Effekte bei der Berechnung der Zustandssumme eines Systems mit einer potentiellen Energie mit einer Vielzahl von Minima wird in Kapitel 3 beleuchtet.

¹⁷Die Anzahl der Minima wurde bisher nur für sehr kleine Lennard-Jones-Systeme untersucht. Bei einem monoatomaren Lennard-Jones-System mit 32 Teilchen (Heuer, 1997) wurden 367 geometrisch und damit energetisch unterschiedliche Minima gefunden. Bei einem biatomaren Lennard-Jones-System mit 30 Teilchen (siehe Kapitel 3) wurde die Anzahl der geometrisch und damit energetisch unterschiedlichen Minima zu $1,319 \cdot 10^9$ bestimmt.

jedes Teilchen nicht wesentlich vom über die Zeit gemittelten Schwerpunkt seiner Bewegung. Der über die Zeit gemittelte Schwerpunkt der Bewegung des Teilchens entspricht einer Position in einer stabilen Teilchenanordnung. Diese stabile Teilchenanordnung im Ortsraum korrespondiert zu einem Minimum in der PEL.¹⁸ Die kollektiven Umordnungsprozesse entsprechen Übergängen zwischen Minima.¹⁹ Damit lässt sich für hinreichend tiefe Temperaturen bei Kenntnis aller Minima, der Konnektivitäten zwischen diesen und den zugehörigen Übergangsraten die komplizierte Vielteilchen–Ortsraumdynamik als einfacher Sprungprozess zwischen den Minima im hochdimensionalen Gebirge der PEL modellieren.²⁰

Theoretische Beschreibung

Das bisher qualitative Konzept der PEL soll im nächsten Schritt ein theoretisches Fundament bekommen.²¹ Zentral hierfür ist die Idee von F. H. Stillinger (Stillinger und Weber, 1982) den Konfigurationsraum so in disjunkte Bereiche zu zerlegen, dass die Punkte eines jeden Bereichs genau einem Minimum zugeordnet werden können. Diese Zuordnung geschieht mittels Minimierung der potentiellen Energie. Für jedes Minimum n mit Energie ϵ_n wird auf diese Weise ein Attraktionsbassin Ω_n definiert. Von jedem Punkt des Attraktionsbassins Ω_n führt die Minimierung der potentiellen Energie zum selben Minimum n . Die Grenzfläche zweier Attraktionsbassins ist eine $(3 \cdot N - 1)$ -dimensionale Hyperfläche. Alle Grenzflächen der Attraktionsbassins vereinigt sind vom Mass Null. Für Punkte auf diesen Grenzflächen ist die Zuordnung zu einem Attraktionsbassin nicht definiert.

Nach der Zerlegung des Konfigurationsraums kann das Konfigurationsintegral $Z(T)$ als Summe über die Beiträge der einzelnen Minima (Stillinger und Weber, 1982; LaViolette und Stillinger, 1987; Stillinger, 1988) geschrieben werden:

$$Z(T) = \sum_n Z_n(T),$$

wobei $Z_n(T)$ definiert ist durch

$$Z_n(T) := \int_{\Omega_n} \prod_j d\vec{r}_j \cdot \exp(-\beta \cdot E(\{\vec{r}_i\})).$$

und als Konfigurationsintegral des Minimums n interpretiert werden kann. Die Wahrscheinlichkeit $P_n(T)$ für eine beliebige Konfiguration $\{\vec{r}_i\}$ bei der Temperatur T im Attraktionsbassin des Minimums n zu liegen ist gegeben durch:

$$P_n(T) = \frac{Z_n(T)}{Z(T)}. \quad (1.14)$$

In einem Attraktionsbassin Ω_n kann die potentielle Energie in folgender Weise zerlegt werden:

$$E(\{\vec{r}_i\}) = \epsilon_n + \Delta E(\{\vec{r}_i\});$$

¹⁸Diese stabilen Teilchenanordnungen resultieren aus den komplexen Vielteilchen–Wechselwirkungen des betrachteten Systems und sind für dieses charakteristisch. Um dieser Tatsache auch in der Bezeichnung Rechnung zu tragen hat F. H. Stillinger den Begriff inhärente Struktur (Stillinger und Weber, 1982; Stillinger und Weber, 1983) für die stabilen Teilchenanordnungen, die Minima der PEL, eingeführt. Trotz der intuitiven Bedeutung des Begriffs der inhärenten Struktur wird in dieser Arbeit durchgehend der Begriff des Minimums benutzt, der meiner Meinung nach besser in die Begriffswelt einer potentiellen Energielandschaft passt.

¹⁹Dies ist das einfachste Szenario. In Kapitel 4 wird gezeigt, dass es in der PEL des untersuchten Modellsystems neben den Minima eine weitere Struktur gibt. Eine Vielzahl von Minima bilden jeweils ein Tal. Die relevanten Umordnungsprozesse entsprechen dort Übergängen zwischen Tälern.

²⁰Warum ist diese vereinfachende Beschreibung nur bei hinreichend tiefen Temperaturen möglich? Bei diesem Ansatz wird die Hyperfläche auf eine diskrete Menge von Punkten des Konfigurationsraums, den Minima, reduziert. Eine solche Reduktion ist jedoch nur möglich, wenn diese diskreten Punkte tatsächlich das System ausreichend charakterisieren. Dies ist nur gewährleistet bei hinreichend tiefen Temperaturen. Bei hinreichend tiefen Temperaturen finden nur selten Übergänge zwischen Minima, die kollektiven Umordnungsprozesse von Teilchen, statt. Die weitaus überwiegende Zeit befindet sich das System in der Nähe eines Minimums. Damit beschreiben die Minima das System ausreichend.

Die Eigenschaften der Übergänge zwischen Minima, wie zum Beispiel das Phasenraumvolumen am Sattel, werden bei diesem Ansatz in den Übergangsraten berücksichtigt.

²¹Die Nomenklatur wurde im wesentlichen aus (Büchner und Heuer, 1999) übernommen.

hierbei ist ϵ_n der Wert der potentiellen Energie am lokalen Minimum n und $\Delta E(\{\vec{r}_i\})$ misst die Energiedifferenz zu diesem Minimum.

$$\begin{aligned} Z_n(T) &= \exp(-\beta \cdot \epsilon_n) \cdot \underbrace{\int_{\Omega_n} \prod_j d\vec{r}_j \cdot \exp(-\beta \cdot \Delta E(\{\vec{r}_i\}))}_{=: Y_n(T)} \\ &= \exp(-\beta \cdot \epsilon_n) \cdot Y_n(T) \end{aligned} \quad (1.15)$$

Das Konfigurationsintegral des Minimums n besteht also aus zwei Faktoren: (1) Der Boltzmann-Faktor $\exp(-\beta \cdot \epsilon_n)$ trägt die Information über die Energie des Minimums n . (2) $Y_n(T)$ misst das Phasenraumvolumen des Attraktionsbassins des Minimums n mit dem kanonischen Mass.

Aufgrund der sehr großen Anzahl von Minima der betrachteten Systeme²² ist es notwendig, eine Alternative zur Summation über alle Minima bei der Berechnung des Konfigurationsintegrals zu finden. Dazu werden zunächst alle Beiträge von Minima mit Energie ϵ zusammengefasst. Zu diesem Zweck wird das Konfigurationsintegral $Z(\epsilon, T)$ definiert durch

$$Z(\epsilon, T) := \sum_n Z_n(T) \cdot \delta(\epsilon - \epsilon_n),$$

so dass

$$Z(T) = \int d\epsilon \cdot Z(\epsilon, T). \quad (1.16)$$

Die Wahrscheinlichkeit $P(\epsilon, T)$ für eine beliebige Konfiguration $\{\vec{r}_i\}$ bei der Temperatur T zu einem Attraktionsbassin eines Minimums mit Energie ϵ zu gehören ist:²³

$$P(\epsilon, T) = \frac{Z(\epsilon, T)}{Z(T)}. \quad (1.17)$$

Analog zu $Z_n(T)$ kann auch $Z(\epsilon, T)$ in einen Boltzmann-Faktor und den Beitrag des Phasenraumvolumens $Y(\epsilon, T)$ zerlegt werden:

$$Z(\epsilon, T) \stackrel{(1.15)}{=} \exp(-\beta \cdot \epsilon) \cdot \underbrace{\sum_n Y_n(T) \cdot \delta(\epsilon - \epsilon_n)}_{=: Y(\epsilon, T)}. \quad (1.18)$$

Sei nun $G(\epsilon)$ die Dichte der Minima:

$$G(\epsilon) = \sum_n \delta(\epsilon - \epsilon_n).$$

Dann ist $G(\epsilon) \cdot d\epsilon$ die Anzahl der Minima mit Energien ϵ im Intervall $[\epsilon - d\epsilon/2, \epsilon + d\epsilon/2]$. Mittels $G(\epsilon)$ kann der anzahl-gewichtete Mittelwert $z(\epsilon, T)$ für die Konfigurationsintegrale der Minima mit Energie ϵ bei der Temperatur T wie folgt eingeführt werden:

$$z(\epsilon, T) := \frac{Z(\epsilon, T)}{G(\epsilon)}. \quad (1.19)$$

Ebenso kann ein anzahl-gewichteter Mittelwert $y(\epsilon, T)$ der Phasenraumvolumen von Minima mit Energie ϵ bei der Temperatur T gebildet werden:

$$z(\epsilon, T) \stackrel{(1.18)}{=} \exp(-\beta \cdot \epsilon) \cdot \underbrace{\frac{Y(\epsilon, T)}{G(\epsilon)}}_{=: y(\epsilon, T)}. \quad (1.20)$$

²²Siehe Fußnote auf Seite 14.

²³Diese Größe kann aus Molekulardynamik-Simulationen bestimmt werden. Dies ist Gegenstand der Untersuchungen in Kapitel 3 und 4.

Unter Benutzung von (1.16),(1.19) und (1.20) ergibt sich für das Konfigurationsintegral:

$$Z(T) = \int d\epsilon \cdot y(\epsilon, T) \cdot G(\epsilon) \cdot \exp(-\beta \cdot \epsilon). \quad (1.21)$$

Interessant an der erhaltenen Darstellung zur Berechnung des Konfigurationsintegrals ist, dass diese neben dem Boltzmann-Faktor allein statistische Grössen wie die Dichte $G(\epsilon)$ und das anzahl-gewichtete mittlere Phasenraumvolumen $y(\epsilon, T)$ von Minima mit Energie ϵ bei der Temperatur T enthält. Damit ist eine Behandlung von Systemen mit einer sehr großen Anzahl von Minima möglich.²⁴

Zusammenfassung

Ausgehend von der Erkenntnis über die zentrale Bedeutung der potentiellen Energie wurde in diesem Abschnitt das Konzept der potentiellen Energielandschaft (PEL) eingeführt. Hierbei wird die potentielle Energie dargestellt als $(3 \cdot N)$ - dimensionale Hyperfläche über dem $(3 \cdot N)$ -dimensionalen Konfigurationsraum. Diese Darstellung erlaubt es bei hinreichend tiefen Temperaturen mit festkörper-ähnlichem Verhalten für ein komplexes System mit einer Vielzahl von metastabilen Zuständen, den Minima der PEL, die komplizierte Vielteilchen-Ortsraumdynamik auf einen einfachen Sprungprozess zwischen den Minima in einer hochdimensionalen Landschaft, der PEL, abzubilden. Darüber hinaus wurde gezeigt, wie sich das Konfigurationsintegral des Systems allein aus der Kenntnis statistischer Eigenschaften der PEL, wie der Dichte $G(\epsilon)$ und dem anzahl-gewichteten mittleren Phasenraumvolumen $y(\epsilon, T)$ von Minima mit Energie ϵ bei der Temperatur T berechnen lässt.

1.4 Minimierung

Zur Minimierung einer $(3 \cdot N)$ -dimensionalen Funktion stehen eine Vielzahl von Methoden zur Verfügung (Press et al., 1994). Die verschiedenen Methoden unterscheiden sich sowohl in ihrer Leistungsfähigkeit als auch durch ihre Anforderungen an die zu minimierende Funktion oder den Rechner. Für manche Methoden ist die Kenntnis der Ableitungen der Funktion notwendig, andere Methoden wiederum benötigen sehr viel Speicherplatz.

In dieser Arbeit wird die Methode der konjugierten Gradientenrichtungen zur Minimierung benutzt. Diese Methode (Press et al., 1994) ist schnell und speicherplatzsparend, benötigt aber die ersten Ableitungen der zu minimierenden Funktion. Die Minimierung einer $(3 \cdot N)$ -dimensionalen Funktion wird bei der Methode der konjugierten Gradientenrichtungen realisiert als eine Sequenz aus eindimensionalen Minimierungen. Bei einer $(3 \cdot N)$ -dimensionalen quadratischen Funktion wird das Minimum nach etwa $3 \cdot N$ eindimensionalen Minimierungen erreicht. Die aufeinanderfolgenden Richtungen, entlang derer minimiert wird, sind zueinander konjugierte Gradientenrichtungen. Dies gewährleistet, dass Minimierungserfolge der vorhergehenden eindimensionalen Minimierung bei der folgenden eindimensionalen Minimierung erhalten bleiben. Dies, wie auch die Methode selbst, wird im Folgenden näher erläutert.²⁵

²⁴Bei der Berechnung des Erwartungswertes, des phasenraum-gewichteten Mittelwertes, einer Observablen \mathcal{A} sind zwei Fälle zu unterscheiden. Hängt die Observable \mathcal{A} allein von der Energie ϵ des Minimums ab, so ist die Berechnung des Erwartungswertes auf der Basis oben genannter statistischer Grössen möglich:

$$\langle \mathcal{A} \rangle_T = \frac{\int d\epsilon \cdot \mathcal{A}(\epsilon) \cdot y(\epsilon, T) \cdot G(\epsilon) \cdot \exp(-\beta \cdot \epsilon)}{\int d\epsilon \cdot y(\epsilon, T) \cdot G(\epsilon) \cdot \exp(-\beta \cdot \epsilon)}.$$

Bei einer allgemeineren Abhängigkeit der Observablen \mathcal{A} von Eigenschaften des Minimums n muss der Erwartungswert wie folgt berechnet werden:

$$\langle \mathcal{A} \rangle_T = \frac{\sum_n \mathcal{A}_n \cdot Y_n(T) \cdot \exp(-\beta \cdot \epsilon_n)}{\sum_n Y_n(T) \cdot \exp(-\beta \cdot \epsilon_n)}.$$

²⁵Die Beschreibung der Methode der konjugierten Gradientenrichtungen ist an (Brandt, 1992) und (Press et al., 1994) angelehnt.

Konjugierte Vektoren

Sei $\mathbf{x} = (x_1, \dots, x_k, \dots, x_{3 \cdot N})^T = (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)^T$ ein $(3 \cdot N)$ -dimensionaler Vektor. Betrachtet wird die Taylor-Entwicklung der Funktion $f(\mathbf{x})$ im Punkt \mathbf{P} bis zur 2. Ordnung:²⁶

$$\begin{aligned} f(\mathbf{x}) &= f(\mathbf{P}) + \sum_{k=1}^{3 \cdot N} \left. \frac{\partial f}{\partial x_k} \right|_{\mathbf{P}} \cdot x_k + \sum_{k,l=1}^{3 \cdot N} \left. \frac{\partial^2 f}{\partial x_k \cdot \partial x_l} \right|_{\mathbf{P}} \cdot x_k \cdot x_l + \dots \\ &\approx c - \mathbf{b} \cdot \mathbf{x} + \frac{1}{2} \cdot \mathbf{x} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{x}, \end{aligned}$$

wobei

$$\begin{aligned} c &:= f(\mathbf{P}) \\ \mathbf{b} &:= - \nabla f(\mathbf{x})|_{\mathbf{P}} \\ (\mathbf{A})_{kl} &:= \left. \frac{\partial^2 f}{\partial x_k \cdot \partial x_l} \right|_{\mathbf{P}}. \end{aligned}$$

Der Gradient der Funktion $f(\mathbf{x})$ ist in dieser Ordnung gegeben durch:

$$\nabla f(\mathbf{x}) = \mathbf{A} \cdot \mathbf{x} - \mathbf{b}.$$

Die Änderung des Gradienten bei der Bewegung um $\delta \mathbf{x}$ im Raum ist:

$$\delta(\nabla f)(\delta \mathbf{x}) = \nabla f(\mathbf{x} + \delta \mathbf{x}) - \nabla f(\mathbf{x}) = \mathbf{A} \cdot \delta \mathbf{x}.$$

Dieser Ausdruck ist ein Vektor, der angibt, in welche Richtung sich der Gradient ändert, wenn das Argument sich in Richtung $\delta \mathbf{x}$ bewegt.

Falls eine Minimierung entlang einer Richtung \mathbf{u} durchgeführt wurde, so bleibt die Minimumeigenschaft bezüglich \mathbf{u} erhalten, wenn die folgende Minimierung entlang einer Richtung \mathbf{v} erfolgt, so dass der Gradient sich nur senkrecht zu \mathbf{u} ändert. Es muss also gelten:

$$0 = \mathbf{u} \cdot \delta(\nabla f)(\mathbf{v}) = \mathbf{u} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{v}.$$

Die Vektoren \mathbf{u} und \mathbf{v} heißen konjugiert zueinander bezüglich der positiv definiten Matrix \mathbf{A} . Ist \mathbf{A} eine $(3 \cdot N) \times (3 \cdot N)$ -Matrix, so können im allgemeinen $3 \cdot N$ zueinander konjugierte, linear unabhängige Vektoren angegeben werden.

Minimierung entlang konjugierter Gradientenrichtungen

Ausgehend von einem willkürlichen Vektor $\mathbf{g}_0 = \mathbf{h}_0$ werden zwei Folgen von Vektoren konstruiert:

$$\mathbf{g}_{n+1} = \mathbf{g}_n - \lambda_n \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{h}_n, \quad \mathbf{h}_{n+1} = \mathbf{g}_{n+1} + \gamma_n \cdot \mathbf{h}_n, \quad (1.22)$$

wobei für die Vektoren folgende Bedingungen gelten:

$$\mathbf{g}_{n+1} \cdot \mathbf{g}_n = 0 \quad (1.23)$$

$$\mathbf{g}_{n+1} \cdot \mathbf{h}_n = 0 \quad (1.24)$$

$$\mathbf{h}_{n+1} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{h}_n = 0. \quad (1.25)$$

Aufeinanderfolgende Vektoren \mathbf{g}_n und \mathbf{g}_{n+1} sind ebenso wie \mathbf{h}_n und \mathbf{g}_{n+1} orthogonal, und aufeinanderfolgende Vektoren \mathbf{h}_n und \mathbf{h}_{n+1} sind konjugiert zueinander. Aus der Konstruktionsvorschrift

²⁶Hier und im Folgenden werden k und l als Index über alle Ortsraum-Dimensionen des betrachteten Systems benutzt und laufen damit über $\{1, \dots, 3 \cdot N\}$.

(1.22) für die Vektoren \mathbf{g}_n und \mathbf{h}_n und den Bedingungen (1.23)–(1.25) ergibt sich für die Parameter λ_n und γ_n :

$$\lambda_n = \frac{\mathbf{g}_n \cdot \mathbf{g}_n}{\mathbf{h}_n \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{h}_n} \quad (1.26)$$

$$\gamma_n = \frac{\mathbf{g}_{n+1} \cdot \mathbf{g}_{n+1}}{\mathbf{g}_n \cdot \mathbf{g}_n}. \quad (1.27)$$

Unkomfortabel an der angegebenen Konstruktionsvorschrift (1.22) mit (1.26) und (1.27) zur Realisierung der Minimierung entlang konjugierter Gradientenrichtungen ist die Notwendigkeit die Hessesche Matrix \mathbf{A} zu kennen.

Der folgende Algorithmus erlaubt die Konstruktion der Vektoren \mathbf{g}_n und \mathbf{h}_n ohne die explizite Kenntnis der Hesseschen Matrix \mathbf{A} .²⁷ Beginnend im Punkt \mathbf{x}_0 werden die beiden Vektoren wie folgt initialisiert:

$$\mathbf{g}_0 = \mathbf{h}_0 = -\nabla f(\mathbf{x}_0).$$

Es wird minimiert entlang \mathbf{h}_0 . Am Ort des Minimums \mathbf{x}_1 wird $\mathbf{g}_1 = -\nabla f(\mathbf{x}_1)$ gebildet und γ_1 gemäß (1.27) berechnet:

$$\gamma_1 = \frac{\mathbf{g}_1 \cdot \mathbf{g}_1}{\mathbf{g}_0 \cdot \mathbf{g}_0}$$

Aus (1.22) folgt die nächste zu \mathbf{h}_0 konjugierte Gradientenrichtung \mathbf{h}_1 :

$$\mathbf{h}_1 = \mathbf{g}_1 + \gamma_1 \cdot \mathbf{h}_0.$$

Dann wird von \mathbf{x}_1 entlang \mathbf{h}_1 minimiert usw.

Der beschriebene Algorithmus ist die Fletcher–Reeves–Version der Methode der konjugierten Gradientenrichtungen. Von Polak und Ribiere wurde für den Algorithmus folgende kleine aber manchmal bedeutsame Veränderung bei der Berechnung von γ_n vorgeschlagen:

$$\gamma_n = \frac{(\mathbf{g}_{n+1} - \mathbf{g}_n) \cdot \mathbf{g}_{n+1}}{\mathbf{g}_n \cdot \mathbf{g}_n}. \quad (1.28)$$

Bei einer exakt quadratischen Funktion $f(\mathbf{x})$ sind (1.27) und (1.28) identisch. Für allgemeine Funktionen $f(\mathbf{x})$ gibt es einige Beispiele (Brodlić, 1977) für die der Polak–Ribiere–Algorithmus (1.22), (1.26) und (1.28) das Minimum leichter findet.

Der hier vorgestellte Polak–Ribiere–Algorithmus zur Minimierung entlang konjugierter Gradientenrichtungen wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht eigens programmiert, sondern die Implementierung aus der Programmsammlung zu (Press et al., 1994) genutzt.

1.5 Simulationsdetails

Die Simulationen wurde durchgeführt mit dem Modellsystem aus Abschnitt 1.1 im NVT-Ensemble gemäß Abschnitt 1.2.

Die Dichte war konstant $\rho = 0.94^{-3} \approx 1.204$. Die in den Simulationen untersuchten Systemgrößen und Temperaturen sind in Tabelle 1.3 angegeben.

Das Zeitinkrement h der Dynamik aus Abschnitt 1.2 hing von der Temperatur ab, war aber stets kleiner als 0.00125.

Ein Simulationslauf setzte sich zusammen aus einem Equilibrierungslauf und einem Produktionslauf. Der Equilibrierungslauf war mindestens 10 α -Relaxationszeiten lang. Von einem Produktionslauf im Gleichgewichts wird ausgegangen, wenn die intermediäre inkohärente Streufunktion sich im Laufe des Produktionslaufes nicht verändert und gleichzeitig die Zeitreihe der Energie der

²⁷Der Beweis für die Äquivalenz der Konstruktionsvorschrift (1.22), (1.26) und (1.27) und des Algorithmus ist in (Press et al., 1994) oder (Brandt, 1992) zu finden.

Tabelle 1.3: *In den Simulationen untersuchte Systemgrößen und Temperaturen*

Größe	Bezeichnung	Werte
Systemgröße	N	20, 30, 40, 60, 80, 120, 160
Temperatur	T	0.667, 0.714, 0.833, 1.667, 2.5

Minima $\epsilon(t)$ während des Produktionslaufes stationär ist. Die Produktionsläufe sind zwischen 300 und 1000 α -Relaxationszeiten lang.

Um Informationen über die PEL zu erhalten wurde während einer Simulation die potentielle Energie regelmäßig minimiert. Die Minimierung wurde mittels der Methode der konjugierten Gradientenrichtungen aus Abschnitt 1.4 durchgeführt. Im Mittel wurden 25 Minimierungen pro α -Relaxationzeit durchgeführt. Zur Analyse stehen damit zwischen 7500 und 25000 Minima pro Temperatur zur Verfügung.

Kapitel 2

Dynamik, Struktur und Finite-Size-Effekte des Modellsystems

Die Dynamik und Struktur des Modellsystems aus Abschnitt 1.1 wurde in der Literatur ausführlich beschrieben.¹ In diesem Kapitel soll der Einfluss der Systemgröße auf die Dynamik und Struktur betrachtet werden. Die Dynamik wird mittels der intermediären inkohärenten Streufunktion und der aus der intermediären inkohärenten Streufunktion ableitbaren strukturellen Relaxationszeit, der α -Relaxationszeit, beschrieben. Die Struktur wird mittels der radialen Paarkorrelationsfunktion charakterisiert.

2.1 Inkohärente intermediäre Streufunktion

Zur Beschreibung der Dynamik des Vielteilchensystems wird die inkohärente intermediäre Streufunktion eingesetzt:²

$$S(q, t) = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N \langle \cos(\vec{q} \cdot (\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0))) \rangle_T.$$

Betrachtet wird die Dynamik der A-Teilchen. Die Länge des Streuvektors $q = q_{\max} = 7.251$ wird nahe dem ersten Maximum des Strukturfaktors gewählt. Das erste Maximum des Strukturfaktors

¹Literaturangaben sind in Abschnitt 1.1 zu finden.

²Die intermediäre inkohärente Streufunktion ist definiert durch:

$$S(\vec{q}, t) := \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N \langle \exp(i \cdot \vec{q} \cdot \vec{r}_i(t)) \cdot \exp(-i \cdot \vec{q} \cdot \vec{r}_i(0)) \rangle_T,$$

wobei \vec{q} der Streuvektor ist und $\langle \dots \rangle_T$ eine Mittelung über das NVT-Ensemble, zum Beispiel realisiert durch einen isokinetischen Thermostat.

Das hier untersuchte System ist ein klassisches, im Raum homogenes und isotropes System (vgl. Abschnitt 1.2). Für ein klassisches, im Raum isotropes System lässt sich die intermediäre inkohärente Streufunktion wie folgt umschreiben:

$$S(\vec{q}, t) \stackrel{\text{klassisch}}{=} \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N \exp(i \cdot \vec{q} \cdot (\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0))) \stackrel{\text{isotrop}}{=} \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N \cos(\vec{q} \cdot (\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0))) \quad T.$$

Außerdem hängt bei einem im Raum isotropen System die inkohärente intermediäre Streufunktion allein von Betrag des Streuvektors $q := |\vec{q}|$ ab:

$$S(\vec{q}, t) \stackrel{\text{isotrop}}{=} S(q, t) = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N \cos(q \cdot \hat{q} \cdot (\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0))) \quad T,$$

wobei $\hat{q} = \vec{q}/q$ der Einheitsstreuvektor ist.

repräsentiert den inversen typischen Teilchenabstand. In Abbildung 2.1 wird $S_{AA}(q_{\max}, t)$ für die Temperatur $T = 0.667$ und verschiedene Systemgrößen N gezeigt.

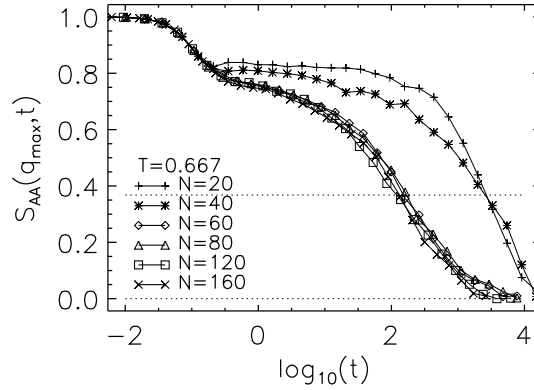


Abbildung 2.1: Inkohärente intermediäre Streufunktion $S_{AA}(q_{\max}, t)$ bei der Temperatur $T = 0.667$ für verschiedene Systemgrößen $N = 20$ bis $N = 160$.

Für alle Systemgrößen ist der zweistufige Relaxationsprozeß (α - und β -Prozess), wie von der Modenkopplungstheorie vorhergesagt, deutlich zu sehen. Ausgehend vom größten System mit $N = 160$ Teilchen sind bei der Reduzierung der Systemgröße bis zu $N = 60$ nur marginale Veränderungen bei der inkohärenten intermediären Streufunktion $S_{AA}(q_{\max}, t)$ festzustellen.³ Für Systemgrößen mit $N < 60$ treten starke Finite-Size-Effekte auf. Die Relaxationszeit dieser Systeme mit $N < 60$ ist um etwa eine Größenordnung größer als die der Systeme mit $N \geq 60$.⁴

In Abbildung 2.2 ist die Temperaturabhängigkeit der inkohärenten intermediären Streufunktion $S_{AA}(q_{\max}, t)$ für die Systemgröße $N = 60$ dargestellt. Wie aus Experimenten und Simulationen bekannt, steigt die α -Relaxationszeit stark mit sinkender Temperatur an.

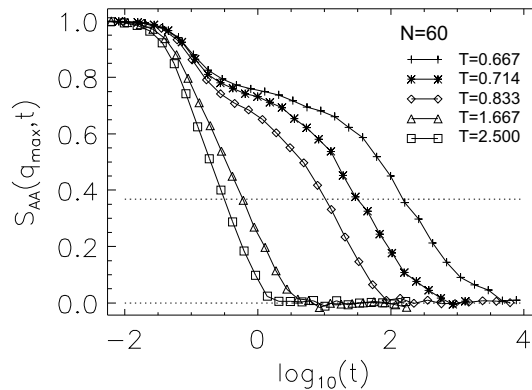


Abbildung 2.2: Temperaturabhängigkeit der inkohärenten intermediären Streufunktion $S_{AA}(q_{\max}, t)$ für die Systemgröße $N = 60$.

³Bei der Temperatur $T = 0.833$ wurde darüber hinaus überprüft, dass es auch zwischen den Systemgrößen $N = 160$ und $N = 480$ keine systematischen Veränderungen in der inkohärenten intermediären Streufunktion gibt.

⁴Finite-Size-Effekte für eine ähnliches System wurden in (Dasgupta et al., 1991) analysiert.

2.2 α -Relaxationszeit

Die α -Relaxationszeit τ_α ist definiert durch

$$S_{AA}(q_{\max}, \tau_\alpha) \stackrel{!}{=} 1/e.$$

In Abbildung 2.3 sind die α -Relaxationszeiten für den Systemgrößenbereich $N = 20$ bis $N = 160$ und den Temperaturbereich $T = 0.667$ bis $T = 2.5$ in der Arrhenius-Darstellung aufgetragen.

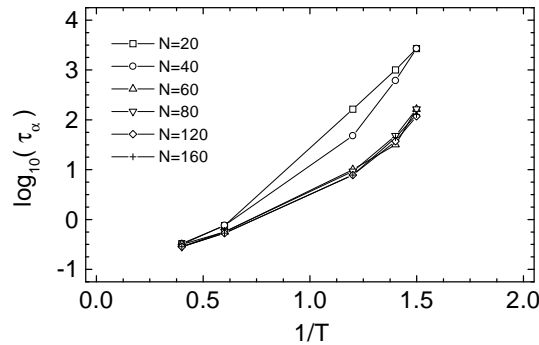


Abbildung 2.3: α -Relaxationszeiten für verschiedene Temperaturen und Systemgrößen. Die α -Relaxationszeit ist definiert durch $S_{AA}(q_{\max}, \tau_\alpha) = 1/e$.

Deutlich zu erkennen sind starke Finite-Size-Effekte für $T < 1$ und $N < 60$. Interessant ist, dass bei den Systemgrößen $N = 20$ und $N = 40$ die α -Relaxationszeit bei niedrigen Temperaturen einer arrhenius-förmigen Temperaturabhängigkeit folgt.⁵ Im Gegensatz dazu zeigen die Systeme mit $N > 60$ ein Anwachsen der scheinbaren Aktivierungsenergie in Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen bei fragilen Glasbildnern.

Die Werte für die Vogel-Fulcher-Temperatur der A -Teilchen $T_{0,A} \approx 0.35$, der B -Teilchen $T_{0,B} \approx 0.38$ und die kritische Temperatur der Modenkopplungstheorie $T_c \approx 0.57$ wurden abgeschätzt aus einem Vergleich der hier festgestellten Temperaturabhängigkeit der α -Relaxationszeit mit der in (Kob und Andersen, 1994; Kob und Andersen, 1995a) für ein sehr ähnliches System gemessenen.⁶

⁵In (Heuer, 1997) wurde bei einem monoatomaren LJ-System mit 32 Teilchen bei tiefen Temperaturen ebenfalls eine arrhenius-förmige Temperaturabhängigkeit der α -Relaxationszeit gefunden. Dort konnte die scheinbare Aktivierungsenergie aus der Arrhenius-Darstellung der α -Relaxationszeiten mit einer effektiven Barriere in der PEL zu einem bei tiefen Temperaturen dominanten Minimum in Verbindung gebracht werden. Für das vorliegende System wird zu den Systemgrößen $N = 20$ und $N = 30$ in Kapitel 3 eine analoge Begründung für die arrhenius-förmige Temperaturabhängigkeit der α -Relaxationszeit bei niedrigen Temperaturen geliefert.

⁶Der Unterschied zwischen dem System von Andersen und Kob (Kob und Andersen, 1994; Kob und Andersen, 1995a; Kob und Andersen, 1995b) und dem hier untersuchten liegt in einer anderen Strategie zur Einführung eines endlichen Cutoff für das LJ-Potential. Der endliche Cutoff wurde in dieser Arbeit wie in Abschnitt 1.1 beschrieben realisiert. Bei Andersen und Kob wurde der Cutoff zu $2.5 \cdot R_{\kappa(i)-\kappa(j)}$ ($\kappa(i) \in \{A, B\}$) gewählt und die Paarpotentialkurve so verschoben, dass sie am Cutoff stetig blieb.

Im repulsiven Teil des Potentials unterscheiden sich das von Andersen und Kob gewählte und das in dieser Arbeit benutzte Potential nicht. Bei Andersen und Kob wird das Potentialminimum durch die Einführung des endlichen Cutoff um etwa 1% angehoben. Das in dieser Arbeit benutzte Potential ist kurzreichweitiger und hat eine stärkere Krümmung im Potentialminimum als das von Andersen und Kob benutzte Potential.

Bei gleicher Dichte konnten für den Temperaturbereich ($T < 1$) die von Andersen und Kob (Kob und Andersen, 1994) gemessene $\tau_\alpha(1/T)$ -Kurve ($N = 1000$) und die $\tau_\alpha(1/T)$ -Kurve für $N \geq 60$ (siehe Abbildung 2.3) durch die folgende Temperaturskalierung aufeinander abgebildet werden:

$$1.3 \cdot T^{Kob} \approx T. \quad (2.1)$$

Damit ergibt sich aus der von Andersen und Kob in (Kob und Andersen, 1994) aus der Temperaturabhängigkeit der α -Relaxationszeit τ_α bestimmten kritischen Temperatur der Modenkopplungstheorie $T_c^{Kob} = 0.435$ mittels (2.1) eine

2.3 Radiale Paarkorrelationsfunktion

Wie in Abbildung 2.4 demonstriert, zeigt die Paarkorrelationsfunktion $g_{AA}(r)$ für die A -Teilchen keine Finite-Size-Effekte. Im Gegensatz dazu sind bei der Minoritätskomponente B -Teilchen signifikante Finite-Size-Effekte bei der tiefsten untersuchten Temperatur $T = 0.667$ zu beobachten.

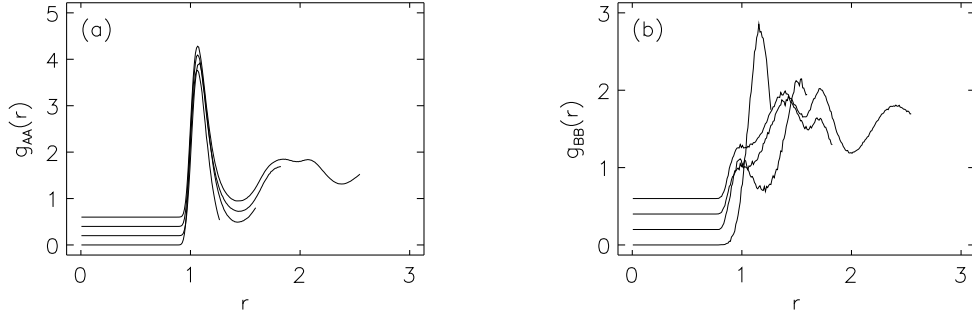


Abbildung 2.4: Paarkorrelationsfunktion (a) g_{AA} und (b) g_{BB} für Systemgrößen $N = 20, 40, 60, 160$ bei der Temperatur $T = 0.667$. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Daten zur Systemgröße $N = 40$ um 0.2, die zu $N = 60$ um 0.4 und die zu $N = 160$ um 0.6 nach oben verschoben.

Wiederum verschwinden die Finite-Size-Effekte für $N \geq 60$. Dies lässt eine gemeinsame Ursache für die Finite-Size-Effekte in Dynamik und Struktur vermuten.

Zusammenfassung

Für das Modellsystem wurden die inkohärente intermediäre Streufunktion, die α -Relaxationszeit und die Paarkorrelationsfunktion untersucht. Für die Dynamik und die Struktur wurde eine gemeinsame kritische Systemgröße $N = 60$ gefunden unterhalb der ausgeprägte Finite-Size-Effekte auftreten.

Abschätzung der kritischen Temperatur des hier untersuchten Systems:

$$T_c \approx 1.3 \cdot T_c^{Kob} = 0.57.$$

Aus den in (Kob und Andersen, 1995a) angegebenen Werten für die Vogel-Fulcher-Temperatur der A -Teilchen $T_{0,A}^{Kob} = 0.268$ und der B -Teilchen $T_{0,B}^{Kob} = 0.289$ lassen sich mittels (2.1) die entsprechenden Werte für das hier untersuchte System grob abschätzen:

$$T_{0,A} \approx 1.3 \cdot T_0^{Kob} = 0.35$$

$$T_{0,B} \approx 1.3 \cdot T_0^{Kob} = 0.38.$$

Anstatt einer Temperaturskalierung sollte auch eine Dichteskalierung möglich sein. Es ist zu erwarten, dass die Dichte in dem hier untersuchten System zu einer höheren Dichte im System von Andersen und Kob korrespondiert.

Kapitel 3

Statistische Eigenschaften der Energielandschaft

Im Rahmen des Konzepts der potentiellen Energielandschaft (PEL) sind zwei verschiedene Betrachtungen möglich.¹ Zum einen können bei Kenntnis von statistischen Eigenschaften der PEL wie der Dichte und dem anzahl-gewichteten mittleren Phasenraumvolumen von Minima mit Energie ϵ die Zustandssumme und damit thermodynamische Größen des Systems berechnet werden. Zum anderen kann bei hinreichend tiefen Temperaturen die komplizierte Vielteilchen-Ortsraumdynamik durch Sprungprozesse zwischen den Minima der hochdimensionalen PEL beschrieben werden.

Basis für die Analysen in diesem und dem nächsten Kapitel sind die bei verschiedenen Temperaturen T beobachteten Zeitreihen von Minima² des Modellsystems aus Abschnitt 1.1. In Abbildung 3.1 sind für die Systemgröße $N = 60$ und drei repräsentative Temperaturen Ausschnitte von 100 α -Relaxationszeiten aus den Zeitreihen gezeigt.

Bei genauerer Betrachtung lassen sich in den Zeitreihen zu den Temperaturen $T = 0.667$ und $T = 0.833$ längere Zeitabschnitte entdecken, in denen das System nur zwischen einer kleinen Zahl von Minima hin- und herspringt. Diese Sequenzen, in denen das System über lange Zeiten in wenigen Minima gefangen ist, erscheinen in der Zeitreihe wie Täler in einer zerklüfteten Landschaft. Diese Struktur in der Zeitreihe kann erklärt werden durch eine Struktur in der PEL. Dies ist Thema des nächsten Kapitels.

Dieses Kapitel ist der Analyse statistischer Eigenschaften der PEL und der darauf aufbauenden Gewinnung physikalischer, insbesondere thermodynamischer Eigenschaften des untersuchten Modellsystems gewidmet. Basis für diese Analysen sind die bei verschiedenen Temperaturen T gefundenen Zeitreihen von Minima. Im Gegensatz zum nächsten Kapitel, in dem die Struktur der PEL anhand der beobachteten Abfolge von Minima untersucht wird, ist hier allein das Minimum und die Häufigkeit seines Auftauchens von Bedeutung. Die Reihenfolge der Minima in der Zeitreihe ist für die hier angestellten Untersuchungen unerheblich.

Zu Beginn des Kapitels wird die Methode zur Gewinnung der Minima erläutert. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung für ein Minimum bestimmter Energie bei gegebener Temperatur gefunden zu werden und zugehörige Erwartungswerte werden anschließend untersucht. Im folgenden Abschnitt 3.3 wird der wichtige Begriff der effektiven Dichte eingeführt. Durch eine Zerlegung des Konfigurationsintegrals in harmonische und anharmonische Anteile wird der Begriff der effektiven Dichte motiviert. Darauf aufbauend gelingt eine Berechnung der spezifischen Wärme in harmonischer Näherung und für sehr kleine Systeme darüber hinaus auch der Gesamtzahl der Minima allein auf Basis der Kenntnisse von Eigenschaften der PEL. Das Kapitel endet mit einer Diskussion der Finite-Size-Effekte, der anharmonischen Anteile der PEL, der Kauzmann-Temperatur, der Form der effektiven Dichte der Energie der Minima und einer Zusammenfassung der gewonnenen Erkenntnisse zu einem physikalischen Bild.

¹Eine ausführliche Besprechung ist in Abschnitt 1.3 zu finden.

²Die Länge der den Analysen zugrundeliegenden Zeitreihen liegt zwischen 300 und 1000 α -Relaxationszeiten.

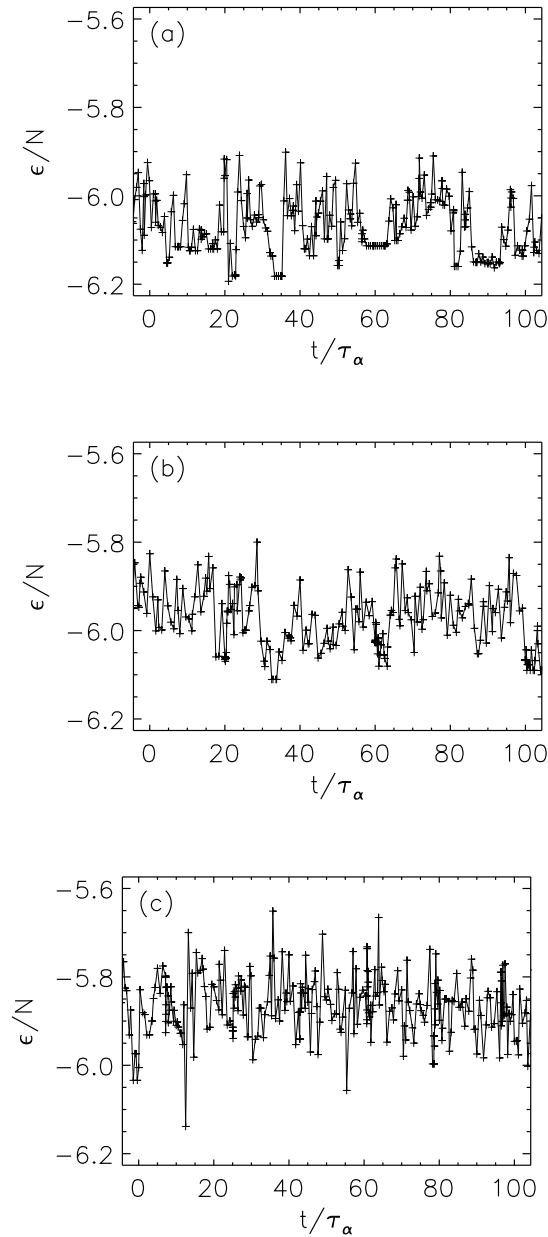


Abbildung 3.1: Ausschnitte aus den Zeitreihen der Energie $\epsilon(t)$ der Minima für die Systemgröße $N = 60$ und drei repräsentative Temperaturen (a) $T = 0.667$, (b) $T = 0.833$ und (c) $T = 1.667$.

3.1 Methode

Um Informationen über die PEL zu erhalten werden die Minima mittels der Methode der konjugierten Gradientenrichtungen aus Abschnitt 1.4 bestimmt. Während einer Molekulardynamik(MD)-Simulation bei konstanter Temperatur, wie in Abschnitt 1.2 beschrieben, wird die potentielle Energie regelmäßig minimiert und das gefundene Minimum notiert; nach der Minimierung wird die MD-Simulation fortgesetzt mit der Konfiguration und den Teilchenimpulsen die vor der Minimierung vorlagen. Dieses Vorgehen ist schematisch in Abbildung 3.2 skizziert.

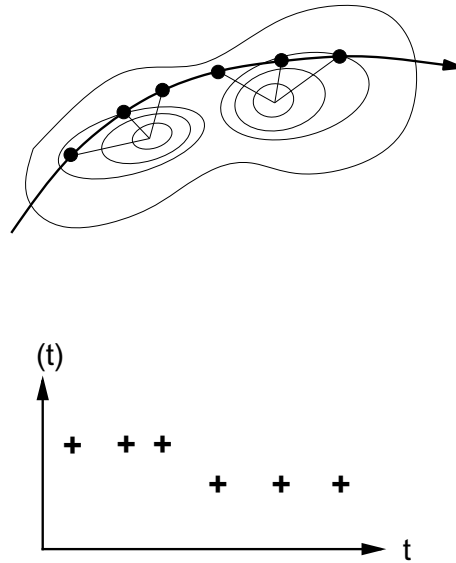


Abbildung 3.2: *Oben:* Schematische Darstellung des Algorithmus zur Abtastung der PEL. Gezeigt sind zwei Minima mit ihren Attraktionsbassins. Die dicke Linie ist die Molekulardynamik-Trajektorie. Die Punkte zeigen die Startpunkte der Minimierungen und die dünnen Linien die Minimierungspfade. *Unten:* Dargestellt ist die Zeitreihe der Energien $\epsilon(t)$ der Minima, in deren Attraktionsbassins die Startpunkte der jeweiligen Minimierung liegen.

Gezeigt sind zwei Minima mit ihren Attraktionsbassins. Die dicke Linie ist die Molekulardynamik-Trajektorie. Die Punkte zeigen die Startkonfigurationen der Minimierungen und die dünnen Linien die Minimierungspfade. Durch die Minimierung wird die MD-Konfiguration abgebildet auf das Minimum in dessen Attraktionsbassin sie liegt. Im Mittel werden 25 Minimierungen pro α -Relaxationszeit durchgeführt.

Wie in Abschnitt 1.3 besprochen, ist die Wahrscheinlichkeit $P_n(T)$ für eine beliebige Konfiguration $\{\vec{r}_i\}$ bei der Temperatur T im Attraktionsbassin des Minimums n zu liegen gemäß (1.14) gegeben durch:

$$P_n(T) = \frac{Z_n(T)}{Z(T)}.$$

Analog ist nach (1.17) die Wahrscheinlichkeit $P(\epsilon, T)$ für eine beliebige Konfiguration $\{\vec{r}_i\}$ bei der Temperatur T zu einem Attraktionsbassin eines Minimums mit Energie ϵ zu gehören:

$$P(\epsilon, T) = \frac{Z(\epsilon, T)}{Z(T)}.$$

Diese Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(\epsilon, T)$ kann aus den Zeitreihen der Energie der Minima gewonnen werden und wird damit zum Schlüssel der Berechnung thermodynamischer Größen auf der Basis von statistischen Eigenschaften der PEL, wie sie zum Beispiel in Abschnitt 3.3 und 3.6 durchgeführt werden.

3.2 Erwartungswerte und Verteilung der Minima

Betrachtet wird in einem ersten Schritt die Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(\epsilon, T)$ ein Minimum der Energie ϵ bei der Temperatur T in einer MD-Simulation zu finden. Für die Systemgröße $N = 60$ und drei Temperaturen ist diese in Abbildung 3.3 zu sehen.

Die Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(\epsilon, T)$ verschiebt sich hin zu tieferen Energien ϵ bei Absenken der Temperatur, verändert dabei aber auf den ersten Blick weder Breite, noch Form.

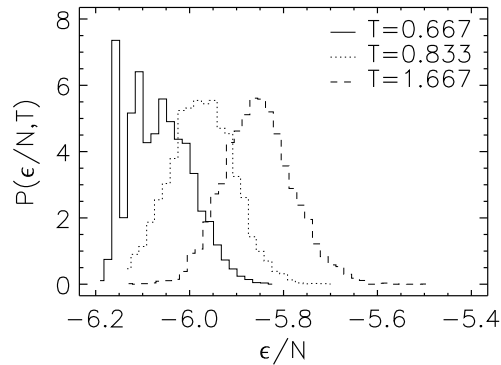


Abbildung 3.3: Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(\epsilon, T)$ der Energie der Minima für die Systemgröße $N = 60$ bei den drei Temperaturen $T = 0.667$ links, $T = 0.833$ mitte und $T = 1.667$ rechts.

In einem zweiten Schritt werden der Erwartungswert $\langle \epsilon \rangle_T$ und die Varianz $\sigma_P^2(T)$ von $P(\epsilon, T)$ im Detail untersucht.

In Abbildung 3.4 ist der Erwartungswert der Energie der Minima $\langle \epsilon \rangle_T$ für verschiedene Temperaturen und Systemgrößen gezeigt.

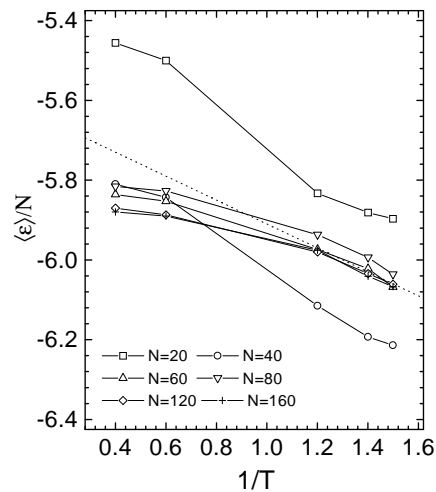


Abbildung 3.4: Erwartungswert der Energie der Minima $\langle \epsilon \rangle_T / N$ für verschiedene Temperaturen und Systemgrößen. Die gepunktete Linie ist Resultat einer harmonischen Näherung für die Systemgröße $N = 60$ in Abschnitt 3.3.

Der Erwartungswert der Energie der Minima $\langle \epsilon \rangle_T$ ist für Systemgrößen $N \geq 60$ proportional zur Systemgröße:

$$\langle \epsilon \rangle_T \propto N, \quad N \geq 60.$$

Die Temperaturabhängigkeit für $T = 0.667$, $T = 0.714$ und $T = 0.833$ ist vereinbar mit einem

$1/T$ -Verhalten:³

$$\langle \epsilon \rangle_T \propto 1/T, \quad T \leq 0.833,$$

wogegen die Temperaturabhängigkeit bei hohen Temperaturen schwächer ist.

In Abbildung 3.4 ist die Varianz der Energie der Minima $\sigma_P^2(T)$ für verschiedene Temperaturen und Systemgrößen gezeigt.

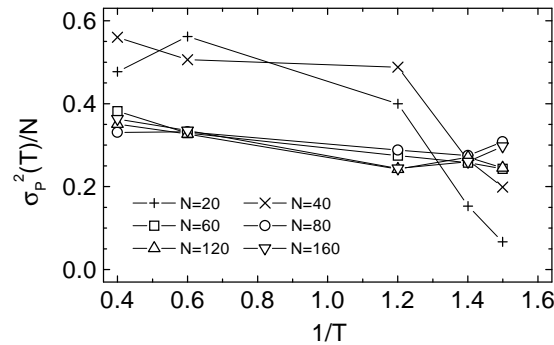


Abbildung 3.5: Varianz $\sigma_P^2(T)/N$ der Energie der Minima für verschiedene Temperaturen und Systemgrößen.

Wie schon der Erwartungswert der Energie der Minima ist auch die Varianz für Systemgrößen $N \geq 60$ proportional zur Systemgröße N :

$$\sigma_P^2(T) \propto N, \quad N \geq 60.$$

Für Systemgrößen $N \geq 60$ gilt: Bei Temperaturen $T \leq 0.833$ zeigt die Varianz der Energie der Minima der PEL im Rahmen der vorliegenden Genauigkeit keine Temperaturabhängigkeit, wogegen die Varianz für Temperaturen $T > 0.833$ leicht ansteigt. Dieser Anstieg der Varianz $\sigma_P^2(T)$ bei hohen Temperaturen ist so schwach, dass er bei einer Betrachtung von $P(\epsilon, T)$ in Abbildung 3.3 nicht leicht auszumachen ist.

In beiden Observablen der PEL, dem Erwartungswert $\langle \epsilon \rangle_T$ der Energie der Minima und deren Varianz $\sigma_P^2(T)$, sind also die gleichen starken Finite-Size-Effekte für Systemgrößen $N < 60$ zu finden wie schon in der intermediären inkohärenten Streufunktion und der radialen Paarkorrelationsfunktion in Kapitel 2. Im Detail beleuchtet werden die Finite-Size-Effekte in Abschnitt 3.7.

3.3 Effektive Dichte der Minima

Besagtes Ziel dieses Kapitels ist die Berechnung thermodynamischer Größen allein auf Basis von Eigenschaften der PEL. Zur Verfügung stehen bisher die Überlegungen zur Berechnung des Konfigurationsintegrals auf Basis statistischer Eigenschaften der PEL aus Abschnitt 1.3 und die in den MD-Simulationen bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Wahrscheinlichkeitsverteilungen $P(\epsilon, T)$ aus dem vorherigen Abschnitt.

³Die $1/T$ -Temperaturabhängigkeit des Erwartungswertes $\langle \epsilon \rangle_T$ der Energie der Minima für tiefe Temperaturen bei fragilen Glasbildner wird durch (Sastry, 2001) für das Modellsystem aus (Kob und Andersen, 1995a) und durch (Mossa et al., 2001) für Orthoterphenyl bestätigt.

In (Sastry et al., 1998) wurde zusätzlich ein Plateau bei sehr tiefen Temperaturen beobachtet. Dieses zusätzliche Plateau ist ein Nichtgleichgewicht-Effekt. In dieser Arbeit werden ausschließlich Systeme im thermodynamischen Gleichgewicht betrachtet.

Die kanonische Zustandssumme ist gemäß (1.13) im wesentlichen das Produkt aus der temperaturabhängigen de-Broglie-Wellenlänge und dem Konfigurationsintegral. Das Konfigurationsintegral lässt sich im Bild der PEL wie folgt darstellen:

$$Z(T) \stackrel{(1.21)}{=} \int d\epsilon \cdot \underbrace{y(\epsilon, T) \cdot G(\epsilon)}_? \cdot \exp(-\beta \cdot \epsilon).$$

Die unbekanntenen Funktionen sind die Dichte $G(\epsilon)$ der Energie der Minima und das anzahlgewichtete mittlere Phasenraumvolumen $y(\epsilon, T)$ der Minima mit Energie ϵ bei der Temperatur T .

Harmonische und anharmonische Anteile

Das anzahlgewichtete mittlere Phasenraumvolumen $y(\epsilon, T)$ ist gegeben durch:

$$y(\epsilon, T) \stackrel{(1.20)}{=} \frac{Y(\epsilon, T)}{G(\epsilon)} \stackrel{(1.18)}{=} \frac{\sum_n Y_n(T) \cdot \delta(\epsilon - \epsilon_n)}{G(\epsilon)};$$

das Phasenraumvolumen $Y_n(T)$ des Minimums n ist:

$$Y_n(T) \stackrel{(1.15)}{=} \int_{\Omega_n} \prod_j d\vec{r}_j \cdot \exp(-\beta \cdot (E(\{\vec{r}_i\}) - \epsilon_n)).$$

Im Allgemeinen ist das anzahlgewichtete mittlere Phasenraumvolumen $y(\epsilon, T)$ eine komplizierte Funktion der Energie der Minima ϵ und der Temperatur T .

Für den Bereich hinreichend tiefer Temperaturen wird das Phasenraumvolumen des Minimums n im wesentlichen bestimmt durch den harmonischen Beitrag $Z_n^{\text{harm}}(T)$:

$$Y_n(T) \approx Z_n^{\text{harm}}(T).$$

Der harmonische Beitrag ist gegeben durch:⁴

$$Z_n^{\text{harm}}(T) = \prod_{k=1}^{3 \cdot N - 3} \left(\frac{2 \cdot \pi \cdot k_B \cdot T}{\nu_{n,k}} \right)^{1/2} = (k_B \cdot T)^{(3 \cdot N - 3)/2} \cdot \underbrace{\prod_{k=1}^{3 \cdot N - 3} \left(\frac{2 \cdot \pi}{\nu_{n,k}} \right)^{1/2}}_{=: Y_n^{\text{harm}}},$$

wobei die $\nu_{n,k}$ die $3 \cdot N - 3$ positiven Eigenwerte der Hesseschen Matrix der potentiellen Energie sind, berechnet für die Konfiguration des Minimums n . Die Temperaturabhängigkeit des harmonischen Beitrags zum Phasenraumvolumen $Z_n^{\text{harm}}(T)$ des Minimums n ist einfach gegeben durch den Faktor $(k_B \cdot T)^{(3 \cdot N - 3)/2}$, wogegen Y_n^{harm} die temperaturunabhängige Information des harmonischen Beitrags trägt.

Werden analog zum Vorgehen in Abschnitt 1.3 alle Beiträge von Minima mit gleicher Energie ϵ zusammengefasst

$$\begin{aligned} Z^{\text{harm}}(\epsilon, T) &:= \sum_n Z_n^{\text{harm}} \cdot \delta(\epsilon - \epsilon_n) \\ &= (k_B \cdot T)^{(3 \cdot N - 3)/2} \cdot \underbrace{\sum_n Y_n^{\text{harm}} \cdot \delta(\epsilon - \epsilon_n)}_{=: Y^{\text{harm}}(\epsilon)} \end{aligned} \quad (3.1)$$

und ein Term $z^{\text{anh}}(\epsilon, T)$ zur Berücksichtigung anharmonischer Beiträge⁵ eingeführt

$$Y(\epsilon, T) = z^{\text{anh}}(\epsilon, T) \cdot Z^{\text{harm}}(\epsilon, T),$$

⁴Dieses Ergebnis ist analog zu dem zum idealen kristallinen Festkörpers auf Seite 14.

⁵Per Definition gilt bei hinreichend tiefen Temperaturen für den anharmonischen Beitrag: $z^{\text{anh}}(\epsilon, T) = 1$. In (Rose und Berry, 1993) und (Doye und Wales, 1995) sind phänomenologische Ausdrücke zur Beschreibung anharmonischer Beiträge zu finden.

so kann das anzahl-gewichtete mittlere Phasenraumvolumen wie folgt geschrieben werden:

$$y(\epsilon, T) \stackrel{(3.1)}{=} (k_B \cdot T)^{(3 \cdot N - 3)/2} \cdot z^{\text{anh}}(\epsilon, T) \cdot \underbrace{\frac{Y^{\text{harm}}(\epsilon)}{G(\epsilon)}}_{=: y^{\text{harm}}(\epsilon)}. \quad (3.2)$$

Hier ist $y^{\text{harm}}(\epsilon)$ das anzahl-gewichtete mittlere harmonische Phasenraumvolumen von Minima mit Energie ϵ . Damit ergibt sich für das Konfigurationsintegral (1.21) durch Einsetzen von (3.2):

$$Z(T) = (k_B \cdot T)^{(3 \cdot N - 3)/2} \cdot \int d\epsilon \cdot z^{\text{anh}}(\epsilon, T) \cdot y^{\text{harm}}(\epsilon) \cdot G(\epsilon) \cdot \exp(-\beta \cdot \epsilon).$$

Da alle thermodynamischen Größen aus der kanonischen Zustandssumme abgeleitet werden können, ist es nach der eben gefundenen Darstellung des Konfigurationsintegrals offensichtlich, dass selbst bei hinreichend tiefen Temperaturen nicht allein die Dichte $G(\epsilon)$ der Energie der Minima die Eigenschaften des Systems bestimmt. Bei hinreichend tiefen Temperaturen ist es das Produkt aus anzahl-gewichtetem mittleren harmonischem Phasenraumvolumen $y^{\text{harm}}(\epsilon)$ und Dichte $G(\epsilon)$ der Energie der Minima, das relevant ist. Dieses Produkt wird von nun ab als *effektive Dichte* $G_{\text{eff}}(\epsilon)$ bezeichnet:

$$G_{\text{eff}}(\epsilon) := y^{\text{harm}}(\epsilon) \cdot G(\epsilon). \quad (3.3)$$

Schließlich ergibt sich für das Konfigurationsintegral:⁶

$$Z(T) = (k_B \cdot T)^{(3 \cdot N - 3)/2} \cdot \int d\epsilon \cdot \underbrace{z^{\text{anh}}(\epsilon, T) \cdot G_{\text{eff}}(\epsilon)}_{?} \cdot \exp(-\beta \cdot \epsilon). \quad (3.4)$$

Bei hinreichend tiefen Temperaturen ist allein die Kenntnis der effektiven Dichte $G_{\text{eff}}(\epsilon)$ notwendig um das Konfigurationsintegral zu berechnen. Darüber hinaus ist an dieser Darstellung die Möglichkeit interessant, eindeutig anharmonische Beiträge in einer thermodynamischen Größe zu identifizieren. Dazu ist zum einen die thermodynamische Größe unmittelbar in der MD-Simulation zu messen. Zum anderen ist die thermodynamische Größe auf der Basis von (3.4) mit $z^{\text{anh}}(\epsilon, T) = 1$ zu berechnen.⁷ Abweichungen zwischen den beiden Ergebnissen hängen eindeutig mit anharmonischen Beiträgen zusammen und entsprechen der Verwerfung von $z^{\text{anh}}(\epsilon, T) = 1$.

Konstruktion

Nun gilt es, die effektive Dichte $G_{\text{eff}}(\epsilon)$ aus der messbaren Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(\epsilon, T)$ zu konstruieren. Unter Ausnutzung einer Reihe von Definitionen aus Abschnitt 1.3, nämlich

$$P(\epsilon, T) \stackrel{(1.17)}{=} \frac{Z(\epsilon, T)}{Z(T)} \stackrel{(1.19)}{=} \frac{z(\epsilon, T) \cdot G(\epsilon)}{Z(T)} \stackrel{(1.20)}{=} \frac{y(\epsilon, T) \cdot G(\epsilon) \cdot \exp(-\beta \cdot \epsilon)}{Z(T)},$$

⁶An dieser Stelle sei derselbe Hinweis zur Berechnung von Erwartungswerten gegeben wie schon auf Seite 17. Bei der Berechnung des Erwartungswertes — des phasenraum-gewichteten Mittelwertes — einer Observablen \mathcal{A} sind zwei Fälle zu unterscheiden. Hängt die Observable \mathcal{A} allein von der Energie ϵ des Minimums ab, so ist die Berechnung des Erwartungswerts auf der Basis oben genannter statistischer Größen möglich:

$$\langle \mathcal{A} \rangle_T = \frac{(k_B \cdot T)^{(3 \cdot N - 3)/2} \cdot \int d\epsilon \cdot \mathcal{A}(\epsilon) \cdot z^{\text{anh}}(\epsilon, T) \cdot y^{\text{harm}}(\epsilon) \cdot G(\epsilon) \cdot \exp(-\beta \cdot \epsilon)}{(k_B \cdot T)^{(3 \cdot N - 3)/2} \cdot \int d\epsilon \cdot z^{\text{anh}}(\epsilon, T) \cdot y^{\text{harm}}(\epsilon) \cdot G(\epsilon) \cdot \exp(-\beta \cdot \epsilon)}.$$

Bei einer allgemeineren Abhängigkeit der Observablen \mathcal{A} von Eigenschaften des Minimums n muss der Erwartungswert wie folgt berechnet werden:

$$\langle \mathcal{A} \rangle_T = \frac{(k_B \cdot T)^{(3 \cdot N - 3)/2} \cdot \sum_n \mathcal{A}_n \cdot z_n^{\text{anh}}(T) \cdot Y_n^{\text{harm}} \cdot \exp(-\beta \cdot \epsilon_n)}{(k_B \cdot T)^{(3 \cdot N - 3)/2} \cdot \sum_n z_n^{\text{anh}}(T) \cdot Y_n^{\text{harm}} \cdot \exp(-\beta \cdot \epsilon_n)}.$$

⁷Diese Annahme wird im folgenden immer als harmonische Approximation bezeichnet.

folgt:

$$y(\epsilon, T) \cdot G(\epsilon) = Z(T) \cdot P(\epsilon, T) \cdot \exp(\beta \cdot \epsilon). \quad (3.5)$$

Wird in (3.5) die Zerlegung des anzahl-gewichteten mittleren Phasenraumvolumens $y(\epsilon, T)$ in harmonische und anharmonische Beiträge (3.2) und die Definition der effektiven Dichte (3.3) eingesetzt, so ergibt sich:

$$\begin{aligned} z^{\text{anh}}(\epsilon, T) \cdot G_{\text{eff}}(\epsilon) &= \underbrace{(k_B \cdot T)^{-(3 \cdot N - 3)/2} \cdot Z(T) \cdot P(\epsilon, T)}_{=: f(T)} \cdot \exp(\beta \cdot \epsilon) \\ &\propto P(\epsilon, T) \cdot \exp(\beta \cdot \epsilon) \end{aligned} \quad (3.6)$$

Ist die Anharmonizität $z^{\text{anh}}(\epsilon, T)$ nicht abhängig von der Energie der Minima ϵ , was zum Beispiel bei hinreichend tiefen Temperaturen erfüllt ist, dann kann diese in der temperaturabhängigen Proportionalitätskonstanten berücksichtigt werden. In diesem Fall kann die effektive Dichte bis auf eine temperaturabhängige Proportionalitätskonstante aus der Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(\epsilon, T)$ durch Multiplikation mit dem inversen Boltzmann-Faktor bestimmt werden.

Im Prinzip genügt damit die Messung der Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(\epsilon, T)$ bei einer einzigen Temperatur um die effektive Dichte $G_{\text{eff}}(\epsilon)$ bis auf eine temperaturabhängige Proportionalitätskonstante zu erhalten. Wie aber schon bei der Besprechung der Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(\epsilon, T)$ im Abschnitt 3.2 gesehen, überdecken die Messungen bei verschiedenen Temperaturen verschiedene Energiebereiche. Deshalb ist es in der Praxis notwendig, Messungen bei verschiedenen Temperaturen zu kombinieren, um so die effektive Dichte $G_{\text{eff}}(\epsilon)$ für einen möglichst großen Energiebereich zu erhalten. Die relativen Proportionalitätskonstanten werden festgelegt durch die Forderung eines maximalen Überlapp der $G_{\text{eff}}(\epsilon)$ -Kurven zu verschiedenen Temperaturen im gemeinsamen Energiebereich.

Diese Prozedur zur Konstruktion der effektiven Dichte $G_{\text{eff}}(\epsilon)$ ist für die Systemgröße $N = 60$ in Abbildung 3.6 realisiert.

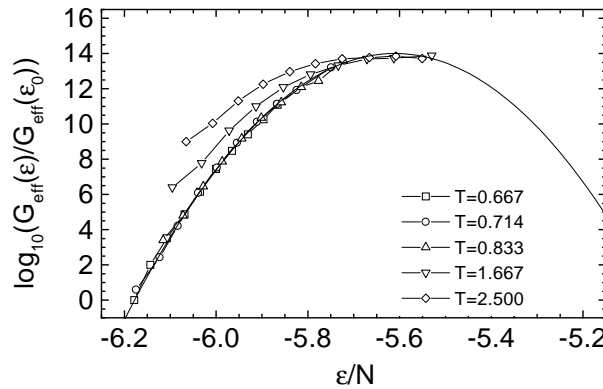


Abbildung 3.6: Konstruktion der effektiven Dichte $G_{\text{eff}}(\epsilon)$ auf der Basis der in MD-Simulationen bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Wahrscheinlichkeitsverteilungen $P(\epsilon, T)$ für die Systemgröße $N = 60$. Die $G_{\text{eff}}(\epsilon)$ -Kurven zu den verschiedenen Temperaturen wurden vertikal verschoben bis zum optimalen Überlapp im gemeinsamen Energiebereich. Die durchgezogene Linie ist eine angepasste Gauß-Funktion.

Für die drei niedrigsten Temperaturen $T = 0.667$, $T = 0.714$ und $T = 0.833$ ist der Überlapp der verschobenen $G_{\text{eff}}(\epsilon)$ -Kurven im gemeinsamen Energiebereich fast perfekt. Aufgrund der Darstellung von $G_{\text{eff}}(\epsilon)/G_{\text{eff}}(\epsilon_0)$ wird die unbekannte temperaturabhängige Proportionalitätskonstante nicht benötigt.⁸ Die $G_{\text{eff}}(\epsilon)$ -Kurven zu den beiden höchsten Temperaturen $T = 1.667$ und

⁸Hierbei ist ϵ_0 die niedrigste in den Simulationen gefundene Energie eines Minimums.

$T = 2.5$ zeigen auch nach vertikaler Verschiebung kaum Überlapp mit den $G_{\text{eff}}(\epsilon)$ -Kurven zu den drei niedrigsten Temperaturen. Die $G_{\text{eff}}(\epsilon)$ -Kurven zu den beiden höchsten Temperaturen wurden vertikal verschoben bis zur Übereinstimmung mit den Kurven zu den drei niedrigsten Temperaturen bei den höchsten Energien der gemeinsamen Energiebereiche. Ein Überlapp im Bereich niedriger Energien im gemeinsamen Energiebereich ist dann nicht gegeben. Diese Wahl erlaubt eine konsistente Beschreibung aller in diesem Kapitel betrachteten Phänomene.

Wie im Abschnitt 3.7 ausführlich diskutiert, zeigt dies sowohl die Relevanz der anharmonischen Beiträge bei hohen Temperaturen als auch die Abhängigkeit der Anharmonizität von der Energie der Minima ϵ .

Gaußizität

An die gefundene Energieabhängigkeit der effektiven Dichte $G_{\text{eff}}(\epsilon)$ für die Systemgröße $N = 60$ kann sehr gut eine Gauß-Funktion angepasst werden⁹

$$G_{\text{eff}}(\epsilon) \propto \exp\left(-\frac{(\epsilon - \epsilon_{\text{max}})^2}{2 \cdot \sigma^2}\right) \quad (3.7)$$

mit

$$\epsilon_{\text{max}}(N = 60)/N = -5.61, \quad \sigma^2(N = 60)/N = 0.3.$$

Diese Anpassung ist in Abbildung 3.6 als durchgezogene Linie eingetragen. In den Simulationen wurden nur Minima mit Energien niedriger oder aber nicht viel höher als das Maximum ϵ_{max} der Gauß-Funktion gefunden. Minima mit Energien oberhalb des Maximums der Gauß-Funktion sind sowohl aus entropischen als auch energetischen Gründen fast nicht zugänglich.

Wie dem Abschnitt 3.4 zu entnehmen ist, kann bei diesem System die Dichte $G(\epsilon)$ durch die effektive Dichte $G_{\text{eff}}(\epsilon)$ genähert werden. In (Heuer, 1997) wurde für ein monoatomares LJ-System mit 367 Minima gezeigt, dass sich sowohl der Tief- wie auch der Hochenergieflügel und damit die Dichte $G(\epsilon)$ insgesamt mit einer Gauß-Funktion beschreiben lässt. Dies motiviert die Annahme einer Gauß-Funktion zur Beschreibung des Tief- und Hochenergieflügels der effektiven Dichte $G_{\text{eff}}(\epsilon)$ und der Dichte $G(\epsilon)$ der Minima auch bei diesem System.

Bei Kenntnis von $G_{\text{eff}}(\epsilon)$ ist es möglich, die Zustandssumme in harmonischer Approximation gemäß (3.4) mittels (3.6) bis auf einen temperaturabhängigen Faktor zu berechnen. Bei der Berechnung von Erwartungswerten spielt dieser temperaturabhängige Faktor keine Rolle, da er sich herauskürzt. Wie in Anhang A ausgeführt, ergibt sich bei (3.7) in dieser Näherung für den Erwartungswert der Energie der Minima bei der Temperatur T

$$\langle \epsilon \rangle_T \stackrel{\text{A.3}}{=} \epsilon_{\text{max}} - \frac{\sigma^2}{T}$$

und die Varianz

$$\sigma_P^2(T) = \text{Var}_T(\epsilon) \stackrel{\text{A.4}}{=} \sigma^2.$$

In Abschnitt 3.2 wurde für den Erwartungswert $\langle \epsilon \rangle_T$ bei niedrigen Temperaturen eine $1/T$ -Temperaturabhängigkeit in den Messungen gefunden. Die Erwartungswert-Kurve für die Systemgröße $N = 60$ ist mit den Parametern aus (3.7) in Abbildung 3.4 aus Abschnitt 3.2 als gepunktete Gerade eingezeichnet. Während die Daten im Bereich der drei niedrigsten Temperaturen sehr gut durch die Gerade beschrieben werden, so kommt es bei den beiden höchsten Temperaturen zu deutlichen Abweichungen. Ebenfalls wurde in Abschnitt 3.2 die Temperaturunabhängigkeit der Varianz $\sigma_P^2(T)$ bei niedrigen Temperaturen für Systemgrößen $N \geq 60$ beobachtet. Wie in Abbildung 3.5 zu sehen ist, passt der Wert der Vorhersage aus (3.7) im Rahmen der vorliegenden

⁹In (Speedy, 1999) führte die Analyse von in Experimenten gewonnenen Daten zur spezifischen Wärme von Ethylbenzene ebenfalls auf eine Gaußsche Form für $G(\epsilon)$.

Genauigkeit der Daten gut zu den Daten der Systemgröße $N = 60$. Bei den beiden höchsten Temperaturen kommt es wiederum zu Abweichungen. Die gefundenen Abweichungen im Erwartungswert und der Varianz spiegeln die Relevanz anharmonischer Beiträge bei hohen Temperaturen wider. Eine qualitative Erklärung dieser anharmonischen Effekte wird in Abschnitt 3.7 versucht.

Im thermodynamischen Limes ist eine Gaußsche Dichte der Energie der Minima zu erwarten. In diesem Grenzfall kann das System zerlegt werden in schwach wechselwirkende Subsysteme. Die Gesamtenergie des Systems ist dann eine Summe schwach korrelierter Energiebeiträge der einzelnen Subsysteme. Mittels des Zentralen Grenzwertsatzes führt dies direkt zur Gaußschen Dichte. Überraschend lässt sich an die effektive Dichte der Energie der Minima schon für die Systemgröße $N = 60$ sehr gut eine Gauß-Funktion anpassen, obwohl ein System dieser Größe sicherlich nicht in schwach wechselwirkende Subsysteme zerlegt werden kann. Deshalb kann in diesem Fall der hohe Grad der Gaußizität der effektiven Dichte nicht allein als Ergebnis des Grenzprozesses hin zum makroskopischen System verstanden werden, sondern es muss auch auf lokaler Skala von einem hohen Grad an Gaußizität der effektiven Dichte ausgegangen werden.

Weiterhin ist es interessant, die Systemgrößenabhängigkeiten des Erwartungswertes $\langle \epsilon \rangle_T$ und der Varianz $\sigma_P^2(T)$ zu diskutieren. Der Zentrale Grenzwertsatz liefert im thermodynamischen Limes

$$\epsilon_{\max} \propto N, \quad \sigma^2 \propto N.$$

In der harmonischen Approximation übertragen sich diese Skalierungen mit der Systemgröße auf den Erwartungswert $\langle \epsilon \rangle_T$ und die Varianz $\sigma_P^2(T)$:

$$\begin{aligned} \langle \epsilon \rangle_T &\stackrel{A.3}{=} \epsilon_{\max} - \frac{\sigma^2}{T} \propto N \\ \sigma_P^2(T) &\stackrel{A.4}{=} \sigma^2 \propto N. \end{aligned}$$

Eben diese Skalierungen des Erwartungswertes $\langle \epsilon \rangle_T$ und der Varianz $\sigma_P^2(T)$ mit der Systemgröße N wurde in Abschnitt 3.2 für Systeme mit $N \geq 60$ gefunden.

Weitere Analysen zur Frage nach der Gaußizität der effektiven Dichte folgen im Abschnitt 3.7.

3.4 Harmonische Approximation der Zustandssumme einzelner Minima

Um aus der effektiven Dichte $G_{\text{eff}}(\epsilon)$ der Energie der Minima die Dichte $G(\epsilon)$ zu berechnen, wird die Energieabhängigkeit des anzahl-gewichteten mittleren harmonischen Phasenraumvolumen $y^{\text{harm}}(\epsilon)$ benötigt:

$$G_{\text{eff}}(\epsilon) \stackrel{(3.3)}{=} y^{\text{harm}}(\epsilon) \cdot G(\epsilon).$$

Dabei ist das anzahl-gewichtete mittlere harmonische Phasenraumvolumen $y^{\text{harm}}(\epsilon)$ gegeben durch:

$$y^{\text{harm}}(\epsilon) \stackrel{(3.2)}{=} \frac{Y^{\text{harm}}(\epsilon)}{G(\epsilon)} \stackrel{(3.1)}{=} \frac{\sum_n Y_n^{\text{harm}} \cdot \delta(\epsilon - \epsilon_n)}{\sum_n \delta(\epsilon - \epsilon_n)}.$$

Die in dieser Arbeit verwendete Methode aus Abschnitt 3.1 zur Abtastung der PEL durch regelmäßiges Minimieren während einer MD-Simulation lässt allerdings nur die Berechnung von phasenraum-gewichteten Erwartungswerten zu.¹⁰

Die Energieabhängigkeit des harmonischen Phasenraumvolumens wird deshalb anhand des folgenden Erwartungswerts untersucht:

$$\langle \ln(Y^{\text{harm}}) \rangle_T(\epsilon) = \frac{\exp(-\beta \cdot \epsilon) \cdot T^{(3 \cdot N - 3)/2} \cdot \sum_n \ln(Y_n^{\text{harm}}) \cdot Y_n^{\text{harm}} \cdot z_n^{\text{anh}}(T) \cdot \delta(\epsilon - \epsilon_n)}{\exp(-\beta \cdot \epsilon) \cdot T^{(3 \cdot N - 3)/2} \cdot \sum_n Y_n^{\text{harm}} \cdot z_n^{\text{anh}}(T) \cdot \delta(\epsilon - \epsilon_n)}.$$

¹⁰Zu Beachten bei der Berechnung solcher Erwartungswerte ist die Fußnote auf Seite 31.

Bei hinreichend tiefen Temperaturen können anharmonische Effekte vernachlässigt werden und der Erwartungswert $\langle \ln(Y^{\text{harm}}) \rangle_T(\epsilon)$ ist damit unabhängig von der Temperatur T . In Abbildung 3.7 ist der phasenraum-gewichtete Erwartungswert des Logarithmus des harmonischen Phasenraumvolumens der Minima mit Energie ϵ für die Systemgröße $N = 60$ bei verschiedenen Temperaturen gezeigt.

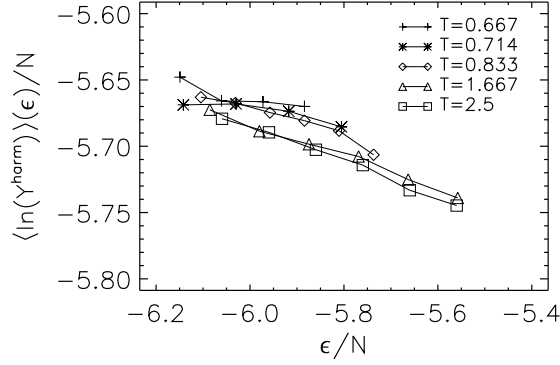


Abbildung 3.7: $\langle \ln(Y^{\text{harm}}) \rangle_T(\epsilon)$ ist der phasenraum-gewichtete Mittelwert des Logarithmus des harmonischen Phasenraumvolumens der Minima mit Energie ϵ bei der Temperatur T . Kleine Werte von Y^{harm} entsprechen großen Werten der harmonischen Kraftkonstanten der zugehörigen Minima.

Für die drei niedrigsten Temperaturen $T = 0.667$, $T = 0.714$ und $T = 0.833$ ist keine signifikante Temperaturabhängigkeit zu beobachten. Allerdings ist eine schwache Abhängigkeit von der Energie der Minima ϵ festzustellen. Höhere Energien gehören zu kleineren Werten von $\langle \ln(Y^{\text{harm}}) \rangle_T(\epsilon)$ und damit zu größeren harmonischen Kraftkonstanten. Dieses Ergebnis passt zu Untersuchungen jüngerer Datums in (Angelani et al., 1999) an kleinen monoatomaren LJ-Systemen.

Die Abhängigkeit von $\langle \ln(Y^{\text{harm}}) \rangle_T(\epsilon)$ von der Energie der Minima ϵ signalisiert die Abhängigkeit von $y^{\text{harm}}(\epsilon)$ von ϵ . Diese Abhängigkeit von $y^{\text{harm}}(\epsilon)$ von ϵ ist verantwortlich für einen kleinen Unterschied zwischen der effektiven Dichte $G_{\text{eff}}(\epsilon)$ und der Dichte $G(\epsilon)$ der Energie der Minima. In (Sastray, 2001) zeigte sich für das System¹¹ aus (Kob und Andersen, 1995a) in einem weiten Dichtebereich eine Verschiebung des Maximums der effektiven Dichte $G_{\text{eff}}(\epsilon)$ um etwa 1% gegenüber der Dichte $G(\epsilon)$ während die Varianz unverändert bleibt.¹² Im Folgenden wird dieser Unterschied vernachlässigt und die Dichte durch die effektive Dichte genähert.

Bei den beiden höchsten Temperaturen liegen die $\langle \ln(Y^{\text{harm}}) \rangle_T(\epsilon)$ -Kurven niedriger als die der drei niedrigsten Temperaturen. Dies ist wiederum ein klares Anzeichen für die Relevanz anharmonischer Beiträge bei hohen Temperaturen.

¹¹Zum Vergleich des Systems von (Kob und Andersen, 1995a) mit dem in dieser Arbeit untersuchten siehe Abschnitt 2.2.

¹²In (Sastray, 2001) wurde für den Logarithmus des mittleren harmonischen Phasenraumvolumens eine lineare Abhängigkeit von der Energie ϵ der Minima gefunden:

$$\ln y^{\text{harm}}(\epsilon) = a \cdot (\epsilon - \epsilon_{\text{max}}) + b.$$

Diese Tatsache ist dafür verantwortlich, dass sich die Dichte $G(\epsilon)$ der Minima einfach via quadratischer Ergänzung aus einer gaußförmigen effektiven Dichte $G_{\text{eff}}(\epsilon)$ der Minima berechnen lässt:

$$\begin{aligned} G(\epsilon) &\stackrel{(3.3)}{=} G_{\text{eff}}(\epsilon)/y^{\text{harm}}(\epsilon) \\ &\stackrel{(3.7)}{\propto} \exp(-a \cdot (\epsilon - \epsilon_{\text{max}}) - b) \cdot \exp\left(-\frac{(\epsilon - \epsilon_{\text{max}})^2}{2 \cdot \sigma^2}\right) \\ &\propto \exp\left(-\frac{(\epsilon - \epsilon_{\text{max}} - a \cdot \sigma^2)^2}{2 \cdot \sigma^2}\right). \end{aligned}$$

Die Varianz ist für die Dichte und die effektive Dichte gleich und der Erwartungswert verschiebt sich um $a \cdot \sigma^2$.

3.5 Anzahl Energieminima

Ein jedes Minimum ist eines von $N_A! \cdot N_B!$ geometrisch und damit energetisch äquivalenten Minima, die sich allein durch die Permutation von Teilchen gleicher Sorte unterscheiden.¹³ Sind die Teilchen einer Sorte ununterscheidbar, so sind auch diese geometrisch und damit energetisch äquivalenten Minima nicht mehr unterscheidbar und bilden einen physikalischen Zustand, der als Energieminimum bezeichnet werden soll.¹⁴

In diesem Abschnitt wird die Anzahl der Energieminima für die Systemgrößen $N = 20$ und $N = 30$ bestimmt. Darüber hinaus wird der Einfluss des Mischungsverhältnisses der beiden Teilchensorten auf die Anzahl der Energieminima untersucht.

Einfluss der Systemgröße

Bei einem wechselwirkenden Vielteilchensystem wächst die Anzahl \mathcal{N}_1 der Energieminima im thermodynamischen Limes exponentiell mit der Anzahl der Teilchen (Stillinger, 1999). Für ein System von N Teilchen, bestehend aus N_A A -Teilchen und N_B B -Teilchen, in einem Volumen V gilt:

$$\mathcal{N}_1(N_A, N_B, V) \stackrel{N, V \rightarrow \infty}{=} \exp(\alpha \cdot N),$$

wobei die Dichten N_A/V und N_B/V beim Grenzübergang konstant gehalten werden; α ist ein systemspezifischer Parameter, der nur von den Dichten abhängt und als Wachstumsparameter bezeichnet wird.¹⁵ Die Anzahl \mathcal{N} der Minima ist dann gegeben durch

$$\mathcal{N}(N_A, N_B, V) = N_A! \cdot N_B! \cdot \mathcal{N}_1(N_A, N_B, V). \quad (3.8)$$

Nach den Untersuchungen im letzten Abschnitt kann die Dichte $G(\epsilon)$ durch die effektive Dichte $G_{\text{eff}}(\epsilon)$ genähert und damit ebenfalls mittels einer Gauß-Funktion beschrieben werden:

$$G(\epsilon) = \frac{\mathcal{N}}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot \sigma^2}} \cdot \exp\left(-\frac{(\epsilon - \epsilon_{\text{max}})^2}{2 \cdot \sigma^2}\right);$$

für die Dichte $G_1(\epsilon)$ der Energieminima gilt analog:

$$G_1(\epsilon) = \frac{G(\epsilon)}{N_A! \cdot N_B!} = \frac{\mathcal{N}_1}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot \sigma^2}} \cdot \exp\left(-\frac{(\epsilon - \epsilon_{\text{max}})^2}{2 \cdot \sigma^2}\right).$$

Im Allgemeinen kann nur der Quotient $G_{\text{eff}}(\epsilon)/G_{\text{eff}}(\epsilon_0)$ und nicht die effektive Dichte $G_{\text{eff}}(\epsilon)$ aus der MD-Simulation bestimmt werden, wobei ϵ_0 die Energie des Minimums mit der niedrigsten Energie der in der MD-Simulation gefundenen Minima ist. Damit ist $G_{\text{eff}}(\epsilon)$ bis auf eine Proportionalitätskonstante bekannt. Für die Systemgrößen $N = 20$ und $N = 30$ wurde jedoch das absolute Minimum des Systems gefunden, dessen Energie mit ϵ_{min} bezeichnet werden soll.¹⁶ Dann wird die Proportionalitätskonstante festgelegt durch $G_1(\epsilon_0) = G_1(\epsilon_{\text{min}}) = 1$.¹⁷

Für die beiden Systemgrößen $N = 20$ und $N = 30$ sind die Dichten $G_1(\epsilon)$ in Abbildung 3.8 zu sehen.

¹³Intrinsische Symmetrien der Konfigurationen der Minima bleiben also bei der Aufteilung der Minima auf geometrisch unterschiedliche und geometrisch äquivalente unberücksichtigt. Diese Näherung ist für das hier untersuchte binäre System sicherlich unproblematisch.

¹⁴Der Unterschied zwischen Minimum und Energieminimum ist zu beachten bei der Berechnung absoluter Größen, wie zum Beispiel der Anzahl der Minima in diesem Abschnitt oder der Kauzmann-Temperatur in Abschnitt 3.7. Ansonsten spielt dieser Unterschied keine Rolle und wird deshalb vernachlässigt.

¹⁵Für kleine Systeme hängt der Wachstumsparameter α möglicherweise auch ab von der Systemgröße N .

¹⁶Woher rührt die Annahme das tiefste Minimum gefunden zu haben? Die Zeitreihe der Energie der Minima für die Systemgröße $N = 20$ bei der Temperatur $T = 0.667$ in Abbildung 3.11 mit einer tiefstliegenden, deutlich isolierten und dominanten Energie macht insbesondere bei einem Vergleich mit Zeitreihen von größeren Systemen wie in Abbildung 3.1 die Vermutung des absoluten Minimums deutlich.

¹⁷Eine solche Analyse zur Bestimmung der Anzahl der Minima wurde in (Rose und Berry, 1993) durchgeführt. Dort musste allerdings $P(\epsilon, T)$ und somit auch $G(\epsilon)$ durch zwei Gauß-Funktionen beschrieben werden.

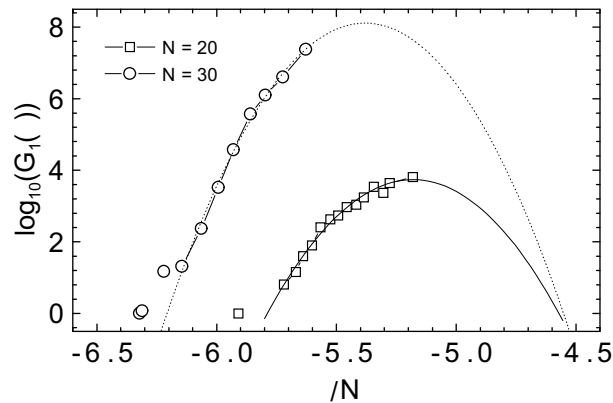


Abbildung 3.8: Dichte der Energieminima $G_1(\epsilon)$ für die Systemgrößen $N = 20$ und $N = 30$ bestimmt bei der Temperatur $T = 0.833$.

Bei beiden Systemgrößen zeigen die Dichten $G_1(\epsilon)$ isoliert liegende Minima mit minimaler Energie und eine Gaußsche Verteilung der übrigen Energien. Die Parameter der gezeigten Anpassungen sind:

$$\begin{aligned} \epsilon_{\max}(N = 20)/N &= -5.18, & \sigma^2(N = 20)/N &= 0.43 \\ \epsilon_{\max}(N = 30)/N &= -5.38, & \sigma^2(N = 30)/N &= 0.55. \end{aligned}$$

Die Anzahl der Energieminima der Systemgröße $N = 30$ ist um Größenordnungen größer als die der Systemgröße $N = 20$. Die quantitative Analyse wird unter der in Abschnitt 3.3 motivierten Annahme durchgeführt, dass sich sowohl der Tief- als auch der Hochenergieflügel der Dichte $G_1(\epsilon)$ mit Ausnahme der isoliert liegenden Minima mit einer Gauß-Funktion beschreiben lassen.

Ist die Dichte $G_1(\epsilon)$ der Energie der Energieminima gaußförmig, so lässt sich die Anzahl \mathcal{N}_1 der Energieminima wie folgt berechnen:

$$\mathcal{N}_1 = \sqrt{2 \cdot \pi \cdot \sigma^2} \cdot G_1(\epsilon_{\max}).$$

Für die beiden Systemgrößen $N = 20$ und $N = 30$ ergeben sich damit die folgenden Abschätzungen:

$$\alpha(N = 20) = 0.53 \pm 0.02, \quad \alpha(N = 30) = 0.70 \pm 0.05.$$

Wie am Anfang dieses Abschnitts vermutet, hängt der Wachstumsparameter α bei kleinen Systemen noch von der Systemgröße N ab. Der Wert des Wachstumsparameters α wächst leicht bei einer Erhöhung der Teilchenzahl von 20 auf 30 Teilchen.

Die Berechnung der Anzahl der Energieminima basiert auf der Kenntnis des absoluten Minimums. Mit der Kenntnis des absoluten Minimums ist die Normierung der Dichte $G_1(\epsilon)$ möglich. Da ein absolutes Minimum bei Systemen mit mehr als 30 Teilchen nicht gefunden wurde, ist dort die Bestimmung des Wachstumsparameters α mit dem hier genutzten Instrumentarium nicht möglich.¹⁸

¹⁸Alternativ kann der Wachstumsparameter α und damit die Anzahl der Energieminima aus der Konfigurationsentropie $S^C(T)$ bestimmt werden. Für ein System mit Gaußscher Dichte zum Beispiel ist der Zusammenhang in Anhang A gezeigt. Die Konfigurationsentropie $S^C(T)$ lässt sich bei hinreichend tiefen Temperaturen darstellen als Differenz aus der Gesamtentropie und der Entropie des korrespondierenden harmonischen Systems. Die Gesamtentropie kann mittels thermodynamischer Integration berechnet werden ausgehend von einem Zustand bekannter Entropie; siehe zum Beispiel (Sciortino et al., 1999) oder (Mossa et al., 2001). Die Entropie des korrespondierenden harmonischen Systems kann bestimmt werden aus dem Eigenwertspektrum der Hesseschen Matrix der Minimalkonfigurationen.

In (Sastry, 2001) wurden auf diese Weise für das System von Anderson und Kob (Kob und Andersen, 1995a; Kob und Andersen, 1995b) Wachstumsparameter α für ein System mit 256 Teilchen in einen weiten Dichtebereich bestimmt.

Einfluss des Mischungsverhältnisses

Das Standard-Mischungsverhältnis in dieser Arbeit ist $N_A : N_B = 4 : 1$. In Abbildung 3.9 sind die Dichten $G_1(\epsilon)$ für das Standard-Mischungsverhältnis und für das Mischungsverhältnis $N_A : N_B = 5 : 1$ für die Systemgröße $N = 30$ gezeigt.

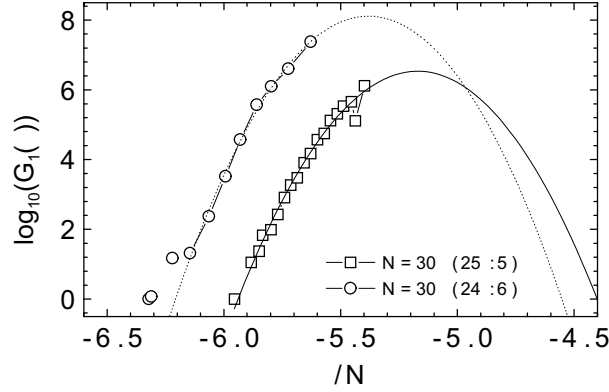


Abbildung 3.9: Dichte der Energie der Energieminima für die Systemgröße $N = 30$ und die beiden Mischungsverhältnisse der Teilchensorten $N_A : N_B = 5 : 1$ und $N_A : N_B = 4 : 1$ bestimmt bei der Temperatur $T = 0.833$.

Wieder zeigen die Dichten $G_1(\epsilon)$ beider Systemgrößen isoliert liegende Minima mit minimaler Energie und eine Gaußsche Verteilung der übrigen Energien. Die Parameter der gezeigten Anpassungen sind:

$$\begin{aligned} \epsilon_{\max}(25 : 5)/N &= -5.38, & \sigma^2(25 : 5)/N &= 0.55 \\ \epsilon_{\max}(24 : 6)/N &= -5.17, & \sigma^2(24 : 6)/N &= 0.59. \end{aligned}$$

Die Anzahl der Energieminima ist beim Standard-Mischungsverhältnis größer als beim Mischungsverhältnis $N_A : N_B = 5 : 1$. Diese Aussage soll mittels des Wachstumsparameters quantifiziert werden:

$$\alpha(25 : 5) = 0.58 \pm 0.04, \quad \alpha(24 : 6) = 0.70 \pm 0.05.$$

Damit wächst die Anzahl der Energieminima beim Übergang vom Mischungsverhältnis $N_A : N_B = 5 : 1$ auf das Standard-Mischungsverhältnis um den Faktor $\exp(\Delta\alpha \cdot N) = \exp(0.12 \cdot 30) \approx 36$.

Dieses Ergebnis für den Einfluss des Mischungsverhältnisses auf die Anzahl der Energieminima soll mit dem Resultat einer einfachen statistischen Überlegung verglichen werden. Ausgehend von einem System von A - und B -Teilchen mit identischen Eigenschaften, sollen sich zunächst die A - und B -Teilchen nur marginal in ihren Eigenschaften unterscheiden. Diese marginale Veränderung der Eigenschaften verschiebt Energieniveaus von Minima minimal, soll aber die Anzahl der Minima nicht verändern:

$$\mathcal{N}(N, V) \stackrel{!}{=} \mathcal{N}(N_A, N_B, V).$$

Damit folgt für die Anzahl $\mathcal{N}_1(N_A, N_B, V)$ Energieminima des binären System:

$$\mathcal{N}_1(N_A, N_B, V) = \frac{N!}{N_A! \cdot N_B!} \cdot \mathcal{N}_1(N, V)$$

Diesem Argument folgend ergibt sich beim Übergang vom Mischungsverhältnis $N_A : N_B = 5 : 1$ zum Standard-Mischungsverhältnis ein Wachstum der Anzahl der Energieminima um den Faktor $25/6 \approx 4$.

Diese einfache statistische Abschätzung sagt damit eine zu geringe Steigerung der Anzahl der Energieminima beim Übergang vom Mischungsverhältnis $N_A : N_B = 5 : 1$ zum Standard-Mischungsverhältnis voraus. Allerdings unterscheiden sich die A - und B -Teilchen nicht nur marginal, wie angenommen, sondern deutlich in ihren Wechselwirkungen. Diese Tatsache ist eine weitere Quelle für Unordnung und erhöht die Anzahl der Energieminima (Stillinger, 1999).

3.6 Berechnung der spezifischen Wärme mittels Minima

Aufbauend auf der effektiven Dichte $G_{\text{eff}}(\epsilon)$ der Energie der Minima aus Abschnitt 3.3 soll nun die spezifische Wärme des Systems in harmonischer Näherung berechnet und mit den in der Simulation direkt gemessenen Daten verglichen werden.

Die spezifische Wärme in harmonischer Näherung setzt sich zusammen aus dem Beitrag der kinetischen Energie $C^K(T) = 3/2 \cdot N$, dem der harmonischen Vibrationen um die Minima $C^{E,\text{harm}}(T) = 3/2 \cdot N$ und dem Konfigurationsbeitrag in harmonischer Approximation, der herrührt von der Verteilung der Minima. Für eine Gaußsche Dichte der Energie der Minima wurde der Konfigurationsbeitrag der spezifischen Wärme in harmonischer Approximation in Anhang A berechnet: $C^C(T) = \sigma^2/T^2$. Dies zusammengesetzt ergibt für die spezifische Wärme pro Teilchen in harmonischer Näherung:

$$c(T) \stackrel{(A.2)}{=} 3 + \frac{\sigma^2}{N \cdot T^2}.$$

Zu beachten ist, dass die harmonische Näherung bei der Berechnung der spezifischen Wärme zwei verschiedene Punkte betrifft. Zum einen werden die Phasenräume um die einzelnen Minima harmonisch genähert bei der Berechnung des Beitrags der potentiellen Energie zur spezifischen Wärme. Zum anderen wird die harmonische Approximation aus Abschnitt 3.3 bei der Berechnung des Konfigurationsbeitrags zur spezifischen Wärme benutzt. Das Konfigurationsintegral (3.4) wird also unter der Annahme $z^{\text{anh}}(\epsilon, T) = 1$ berechnet.

Wie im Anhang B gezeigt, lässt sich die spezifische Wärme im isokinetischen Ensemble aus dem Beitrag der kinetischen Energie $C^K(T) = 3/2 \cdot N_f$ und den Fluktuationen der potentiellen Energie berechnen und entsprechend ergibt sich für die spezifische Wärme pro Teilchen:

$$\begin{aligned} c(T) &= \frac{1}{2} \cdot \frac{N_f}{N} + \frac{\langle (E - \langle E \rangle_{IK})^2 \rangle_{IK}}{N \cdot T^2} \\ &\stackrel{(1.11)}{=} \frac{3}{2} \cdot \left(1 - \frac{4}{3 \cdot N}\right) + \frac{\langle (E - \langle E \rangle_{IK})^2 \rangle_{IK}}{N \cdot T^2}. \end{aligned}$$

In Abbildung 3.10 ist der Vergleich der berechneten und gemessenen spezifischen Wärme gezeigt.

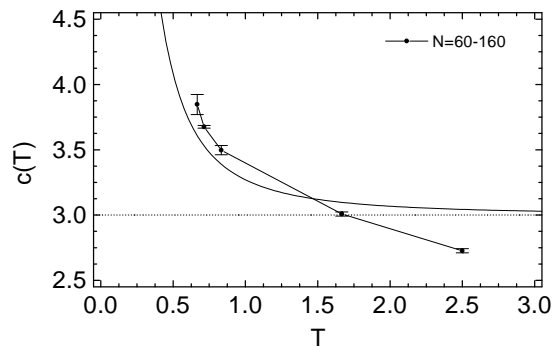


Abbildung 3.10: Die durchgezogene Linie ist der Verlauf der spezifischen Wärme berechnet aus der effektiven Dichte $G_{\text{eff}}(\epsilon)$ der Energie der Minima in harmonischer Näherung. Die Datenpunkte sind Messungen der spezifischen Wärme aus den Energiefluktuationen in der MD-Simulation gemittelt über die Systemgrößen $N = 60$, $N = 80$, $N = 120$ und $N = 160$. Abweichungen zeigen die Relevanz anharmonischer Beiträge.

Die durchgezogene Linie ist der Verlauf der spezifischen Wärme berechnet aus der effektiven Dichte $G_{\text{eff}}(\epsilon)$ der Energie der Minima in harmonischer Näherung. Die Datenpunkte sind

Messungen der spezifischen Wärme aus den Energiefluktuationen der potentiellen Energie in der MD-Simulation gemittelt über die Systemgrößen $N = 60$, $N = 80$, $N = 120$ und $N = 160$. Für die drei niedrigsten Temperaturen ist die Übereinstimmung der Datenpunkte aus den Messungen mit der berechneten Kurve zufriedenstellend. Die gemessenen Datenpunkte liegen etwas höher als die in harmonischer Näherung berechnete Kurve, was auf anharmonische Beiträge hinweist. Im Gegensatz dazu liegen die Datenpunkte der gemessenen spezifischen Wärme für die beiden höchsten Temperaturen unter der berechneten Kurve, für die höchste Temperatur sogar deutlich darunter. Für hohe Temperaturen streben die gemessenen spezifischen Wärmen dem Grenzwert $3/2$ des idealen Gases entgegen. Auch die harmonische Näherung bei der Berechnung des Beitrags der potentiellen Energie zur spezifischen Wärme verliert ihre Gültigkeit.

3.7 Diskussion

Bislang wurden in diesem Kapitel eine Vielzahl von Beobachtungen gemacht, deren Diskussion noch aussteht.

In diesem Abschnitt sollen die starken Finite-Size-Effekte für die Systemgrößen $N < 60$, der Einfluss anharmonischer Beiträge insbesondere bei hohen Temperaturen und die überraschend starke Gaußizität der effektiven Dichte $G_{\text{eff}}(\epsilon)$ bei kleinen Systemgrößen analysiert werden. Darüber hinaus wird auf der Basis der Dichte $G(\epsilon)$ der Energie der Minima eine Abschätzung der Kauzmann-Temperatur des Systems durchgeführt.

Finite-Size-Effekte

Kleine Systeme mit weniger als 60 Teilchen zeigten nicht nur in der intermediären inkohärenten Streufunktion, der α -Relaxationszeit und der radialen Paarkorrelationsfunktion deutliche Finite-Size-Effekte, sondern auch in der Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(\epsilon, T)$ der Energie der Minima bei der Temperatur T . Die Varianz $\sigma_P^2(T)$ der Wahrscheinlichkeitsverteilung wurde bei den Systemgrößen $N = 20$ und $N = 40$ mit sinkender Temperatur kleiner, wie Abbildung 3.5 entnommen werden kann. Bei einer Gaußschen Dichte ist die Varianz $\sigma_P^2(T) = \sigma^2$ gemäß Gleichung (A.4) temperaturunabhängig.

Der Grund für diese Temperaturabhängigkeit kann direkt anhand der Zeitreihe $\epsilon(t)$ der Energie der Minima für die Systemgröße $N = 20$ bei der Temperatur $T = 0.667$ verstanden werden; siehe Abbildung 3.11(a).

Ein einziges Energieminimum dominiert die Zeitreihe und somit auch die Wahrscheinlichkeitsverteilung. Die Existenz dieses tiefstliegenden, isolierten und dominanten Energieminimums ist verantwortlich für die Temperaturabhängigkeit der Varianz $\sigma_P^2(T)$.

Aus dem häufigen Besuch dieses dominanten Energieminimums darf nicht geschlossen werden, dass das System nicht mehr relaxiert. Um diesen Punkt herauszuarbeiten wird die Mobilität $\mu(t)$ eingeführt:

$$\mu(t) = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N (\vec{r}_i(t + \tau_\alpha/2) - \vec{r}_i(t - \tau_\alpha/2))^2.$$

Die Mobilität $\mu(t)$ beschreibt die mittlere Beweglichkeit eines Teilchens zur Zeit t auf der Zeitskala der α -Relaxationszeit. In Abbildung 3.11(b) ist die Mobilität $\mu(t)$ zu sehen. Zeiten höchster Mobilität sind deutlich zu erkennen. In diesen Zeiten verlässt das System seinen Grundzustand, das tiefstliegende dominante Energieminimum, um nach einer größeren Reorganisation der Konfiguration wieder im Attraktionsbassin dieses Energieminimums zu enden. Bis auf Permutationen von Teilchen gleicher Sorte und translatorische Verschiebungen von Teilchen gemäß den periodischen Randbedingungen des Systems ist nichts geschehen. In der übrigen Zeit springt das System zwischen einer kleinen Anzahl von Minima hin und her, was zu einer sehr kleinen Mobilität $\mu(t)$ führt. Zum Vergleich ist in Abbildung 3.11(c) die zugehörige Zeitreihe $E(t)$ der potentiellen Energie gezeigt. Es ist keinerlei Struktur zu erkennen. Dies zeigt deutlich, welche interessante Information aus der Analyse der Minima gewonnen werden kann.

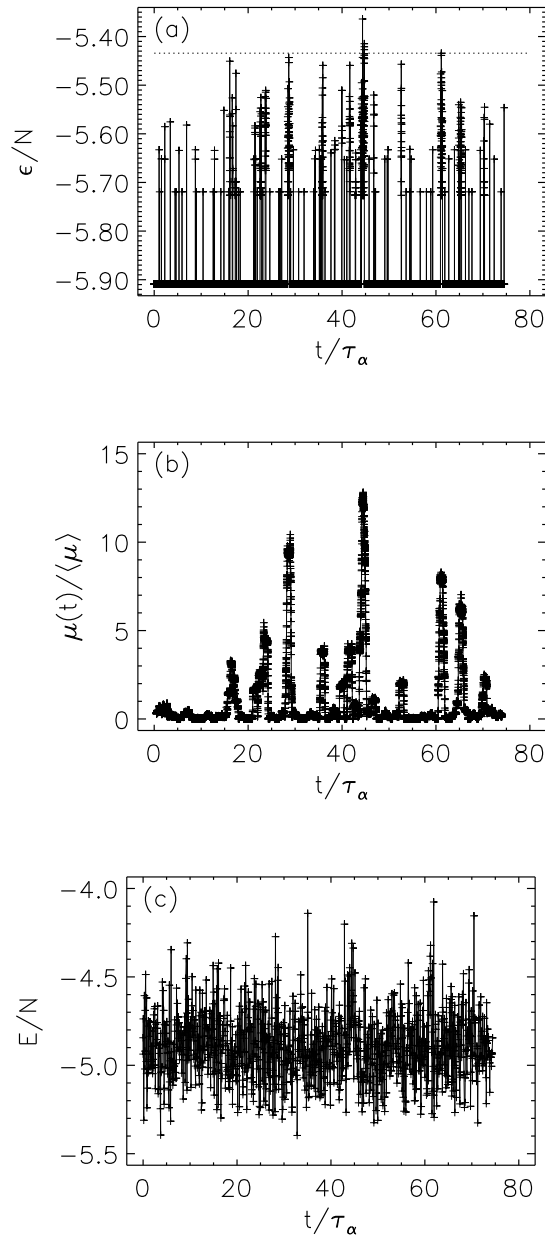


Abbildung 3.11: (a) Zeitreihe der Energie der Minima $\epsilon(t)$ für die Systemgröße $N = 20$ bei der Temperatur $T = 0.667$; die gepunktete Linie markiert die scheinbare Aktivierungsenergie der Dynamik bei niedrigen Temperaturen aus der Arrhenius-Darstellung der α -Relaxationszeit in Abbildung 2.3. (b) Die zugehörige Zeitreihe der Mobilität $\mu(t)$. (c) Die zugehörige Zeitreihe der potentiellen Energie $E(t)$.

Bei tiefen Temperaturen ist die Flucht aus dem tiefstliegenden dominanten Energieminimum der bestimmende Faktor für die Dynamik. Für dieses System zeigt die α -Relaxationszeit ein Arrhenius-Verhalten wie in Abbildung 2.3 zu sehen ist. Die zugehörige scheinbare Aktivierungsenergie ist in Abbildung 3.11(a) als gepunktete Linie gezeigt. Wie schon für das monoatomare LJ-System in (Heuer, 1997) ist für dieses System die Interpretation der scheinbaren Aktivierungsenergie als effektive Barriere zwischen den verschiedenen Realisierungen des tiefstliegenden dominanten Energieminimums möglich.

Aus der Beobachtung der Existenz eines tiefstliegenden dominanten Energieminimums kann direkt eine Interpretation der radialen Paarkorrelationsfunktion $g_{BB}(r)$ in Abschnitt 2.3 abgeleitet werden. Auch die radiale Paarkorrelationsfunktion wird von diesem tiefstliegenden Energieminimum dominiert. Wird die radiale Verteilungsfunktion der B -Teilchen für die Minima berechnet, siehe Abbildung 3.12, dann wird offensichtlich, dass alle B -Teilchen untereinander in diesem tiefstliegenden dominanten Energieminimum den gleichen Abstand haben.

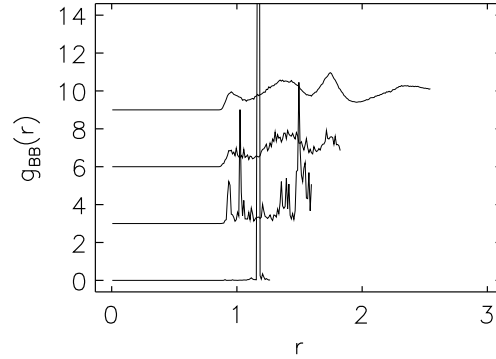


Abbildung 3.12: Radiale Paarkorrelationsfunktion $g_{BB}(r)$ für die Systemgrößen $N = 20$, $N = 40$, $N = 60$ und $N = 160$ bei der Temperatur $T = 0.667$ berechnet aus den Minima. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Daten zur Systemgröße $N = 40$ um 3, die zu $N = 60$ um 6 und die zu $N = 160$ um 9 nach oben verschoben.

Diese Tatsache lässt sich aus der potentiellen Energie des Systems erklären. Weil $A - A$ - und $A - B$ -Bindungen wegen ihrer großen Bindungsenergie bevorzugt werden, versucht das System die $B - B$ -Abstände zu maximieren. In der Tat ist der gefundene Abstand zwischen den B -Teilchen viel größer als der optimale Bindungsabstand für isolierte B -Teilchen.

Für die Systemgrößen $N \geq 60$ sind die gerade besprochenen Eigenschaften der radialen Paarkorrelationsfunktion $g_{BB}(r)$, berechnet aus den Minima, verschwunden.

Anharmonizität der Minima

Eine Vielzahl von Größen wurde auf der Basis der effektiven Dichte $G_{\text{eff}}(\epsilon)$ in harmonischer Approximation, $z^{\text{anh}}(\epsilon, T) = 1$, berechnet. Alle Abweichungen dieser Berechnungen von Messungen können direkt dem Einfluss anharmonischer Beiträge zugeordnet werden. Nun sollen diese anharmonischen Beiträge näher charakterisiert werden.

In den folgenden Größen wurden anharmonische Beiträge beobachtet:

(1) Effektive Dichte:

Für die beiden höchsten Temperaturen war es nicht möglich, die effektive Dichte $G_{\text{eff}}(\epsilon)$ aus der Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(\epsilon, T)$ zu bestimmen; siehe Abbildung 3.6. Die $G_{\text{eff}}(\epsilon)$ -Kurven zu den beiden höchsten Temperaturen waren temperaturabhängig und zeigten kaum Überlapp untereinander oder mit den Kurven zu den drei niedrigsten Temperaturen. Eine qualitative Interpretation von Abbildung 3.6 lautet: Bei hohen Temperaturen werden niederenergetische Minima häufiger gefunden als dies aus den Tieftemperatur-Daten zu erwarten wäre. Weiter unten wird erklärt wie anharmonische Beiträge zu einem solchen Effekt führen können. Im Gegensatz dazu konnte die effektive Dichte $G_{\text{eff}}(\epsilon)$ aus den drei niedrigsten Temperaturen problemlos bestimmt werden.

Die für die effektive Dichte erhaltene Kurve konnte sehr gut durch eine Gauß-Funktion beschrieben werden. Ist die effektive Dichte eine Gauß-Funktion, so wächst der Erwartungswert $\langle \epsilon \rangle_T$ der Energie der Minima mit steigender Temperatur proportional zur inversen

Temperatur, solange anharmonische Effekte keine Rolle spielen. Wenn aber aufgrund anharmonischer Effekte niederenergetische Minima bei hohen Temperaturen häufiger gefunden werden als in harmonischer Approximation erwartet, so muss der Erwartungswert $\langle \epsilon \rangle_T$ der Energie der Minima kleiner sein als erwartet. In Übereinstimmung mit den Beobachtungen von (Sastry et al., 1998) ist in Abbildung 3.4 der Erwartungswert $\langle \epsilon \rangle_T$ bei den beiden höchsten Temperaturen tatsächlich kleiner als bei einer Fortsetzung des zur inversen Temperatur proportionalen Wachstums in harmonischer Approximation erwartet. Dieses ist jedoch nicht einem Cutoff der effektiven Dichte bei hohen Energien der Minima zuzuschreiben, sondern resultiert aus der bei hohen Temperaturen vorhandenen Anharmonizität.

(2) Spezifische Wärme:

Bei allen Temperaturen zeigen sich signifikante Abweichungen der gemessenen Werte von den Berechnungen in harmonischer Approximation. Während bei den drei niedrigsten Temperaturen die anharmonischen Beiträge zu einer Unterschätzung der spezifischen Wärme durch die Berechnung in harmonischer Approximation führen, sorgen diese bei hohen Temperaturen für eine Überschätzung der spezifischen Wärme durch die harmonische Approximation.

(3) Erwartungswert des Logarithmus des harmonischen Phasenraumvolumens:

Die Temperaturabhängigkeit des Erwartungswertes des harmonischen Phasenraumvolumens $\langle \ln(Y^{\text{harm}}) \rangle_T(\epsilon)$ kann nur durch anharmonische Beiträge erklärt werden.

Der Einfluss anharmonischer Effekte, wie sie in den Simulationen gefunden wurden, soll an dem einfachen anharmonischen Modellpotential

$$V(x) = \frac{1}{2} \cdot a \cdot x^2 - \frac{1}{4} \cdot b_1 \cdot x^4 - \frac{1}{6} \cdot b_2 \cdot x^6, \quad a, b_1, b_2 > 0$$

untersucht werden. Das anharmonische Modellpotential hat sein Minimum bei $x = 0$ und Maxima bei $\pm x_c$. Sein Attraktionsbassin ist das Intervall $[-x_c, x_c]$. Das anharmonische Modellpotential ist in Abbildung 3.13 dargestellt.

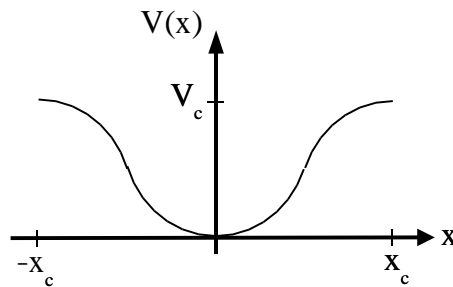


Abbildung 3.13: Skizze des eindimensionalen anharmonischen Modellpotentials $V(x)$. Die Grenzen des Attraktionsbassin $[-x_c, x_c]$ und die Potentialhöhe V_c sind eingetragen.

Aus Gründen der Einfachheit wird ein eindimensionales Modellpotential untersucht. Im anharmonischen Modellpotential $V(x)$ ist a die harmonische Kraftkonstante. Die anharmonischen Beiträge werden von den beiden Koeffizienten b_1 und b_2 repräsentiert. Während b_1 die lokale Anharmonizität am Minimum $x = 0$ widerspiegelt, wird durch b_2 die globale Anharmonizität des Minimums bestimmt. Es wird angenommen, dass nahe den Grenzen des Attraktionsbassin $\pm x_c$ der Term proportional zu b_2 eine größere Relevanz hat als der Term proportional zu b_1 .

Die Berechnung des Konfigurationsintegrals in Hoch- und Tieftemperatur-Näherung ist in Anhang C angegeben. Mit dem harmonischen Konfigurationsintegral $Z^{\text{harm}}(T) = \sqrt{2 \cdot \pi \cdot T/a}$,

der spezifischen Wärme eines harmonischen Potentials inklusive des Beitrags der kinetischen Energie $C^{\text{harm}}(T) = 1$, der Definition des anharmonischen Teils des Konfigurationsintegrals $Z^{\text{anh}}(T) := Z(T)/Z^{\text{harm}}(T)$, der Definition des anharmonischen Beitrags der spezifischen Wärme $C^{\text{anh}}(T) := C(T) - C^{\text{harm}}(T)$ und der Energiedifferenz zwischen Maximum und Minimum des anharmonischen Modellpotentials

$$V_c := V(\pm x_c) \approx \frac{1}{3} \cdot a^{3/2} \cdot b_2^{-1/2}, \quad (3.9)$$

korrespondierend zur Potentialbarriere oder dem Sattel in der PEL, ergibt sich in der Tieftemperatur-Näherung:

$$Z^{\text{anh}}(T) \stackrel{(C.3)}{=} 1 + \frac{3 \cdot b_1 \cdot T}{4 \cdot a^2} \quad (3.10)$$

$$C^{\text{anh}}(T) \stackrel{(C.4)}{=} \frac{3 \cdot b_1 \cdot T}{2 \cdot a^2}; \quad (3.11)$$

die Hochtemperatur-Näherung führt zu:

$$Z^{\text{anh}}(T) \stackrel{(C.5)}{=} \sqrt{\frac{6 \cdot V_c}{\pi \cdot T}} \quad (3.12)$$

$$C^{\text{anh}}(T) \stackrel{(C.6)}{=} -\frac{1}{2}. \quad (3.13)$$

Diese Ergebnisse erklären direkt die gefundene Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme.

Zu (2) Spezifische Wärme:

Gleichung (3.11) zeigt für tiefe Temperaturen einen positiven anharmonischen Beitrag zur spezifischen Wärme der durch die lokale Anharmonizität b_1 bestimmt wird. Bei steigender Temperatur wird irgendwann eine Temperatur $T_{c,r}$ erreicht, bei der das System die endliche Größe des Minimums und damit die Existenz eines oberen Cutoff V_c der potentiellen Energie realisiert. Die Anharmonizität reduziert den harmonischen Beitrag der potentiellen Energie zur spezifischen Wärme. Bei hohen Temperaturen verschwindet schließlich der Beitrag der potentiellen Energie zur spezifischen Wärme gänzlich; die spezifische Wärme erreicht den Wert für das ideale Gas. Dieser Effekt wird verursacht durch den Term, der die globale Anharmonizität des anharmonischen Modellpotentials beschreibt und proportional zu b_2 ist. In (Sastry et al., 1998) wurde eine Temperatur T_r gefunden, unterhalb der die PEL relevant wird für das Verhalten des Systems. Es ist nicht überraschend, dass die Temperatur $T_{c,r}$ dicht bei der Temperatur T_r liegt.

Zur Erklärung der anharmonischen Effekte bei der effektiven Dichte $G_{\text{eff}}(\epsilon)$ und dem Erwartungswert des Logarithmus des harmonischen Phasenraumvolumens $\langle \ln(Y^{\text{harm}}) \rangle_T(\epsilon)$ müssen weitere Eigenschaften der PEL postuliert werden:

Annahme 1 Die lokale Anharmonizität b_1 hängt nur schwach von der Energie des Minimums ϵ ab. Diese Annahme passt zur Beobachtung der schwachen Energieabhängigkeit der harmonischen Kraftkonstanten in Abbildung 3.7.

Annahme 2 Niederenergetische Minima besitzen im Vergleich zu hochenergetischen Minima größere Potentialbarrieren.¹⁹

Zuerst wird nun die scheinbare Temperaturabhängigkeit der effektiven Dichte $G_{\text{eff}}(\epsilon)$ besprochen.

¹⁹Anzeichen für eine solche Abhängigkeit wurde in (Sastry et al., 1998) gefunden.

Zu (1) Effektive Dichte:

Für die drei niedrigsten Temperaturen liefert die Analyse der spezifischen Wärme einen anharmonischen Beitrag der lokalen Anharmonizität. Gemäß Annahme 1 hängt der Beitrag der lokalen Anharmonizität nur schwach von der Energie ϵ der Minima ab. Damit ergibt sich für den Term $z^{\text{anh}}(\epsilon, T)$ aus Abschnitt 3.3 zur Berücksichtigung anharmonischer Beiträge bei der Berechnung des Konfigurationsintegrals bei tiefen Temperaturen in guter Näherung eine Unabhängigkeit von der Energie der Minima ϵ :

$$z^{\text{anh}}(\epsilon, T) \propto Z^{\text{anh}}(T).$$

Damit kann die effektive Dichte bei tiefen Temperaturen gemäß (3.6) bis auf eine temperaturabhängige Konstante aus der Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(\epsilon, T)$ berechnet werden.

Bei den beiden höchsten Temperaturen kommt die Hochtemperatur-Näherung zum Tragen und gemäß (3.12) hängt der anharmonische Teil des Konfigurationsintegrals von der Potentialbarriere V_c und somit gemäß Annahme 2 von der Energie des Minimums ϵ ab:

$$V_c = V_c(\epsilon)$$

Daraus folgt bei hohen Temperaturen die Abhängigkeit von $z^{\text{anh}}(\epsilon, T)$ von der Energie der Minima ϵ :

$$z^{\text{anh}}(\epsilon, T) \propto Z^{\text{anh}}(V_c(\epsilon), T).$$

Annahme 2 folgend, ist $z^{\text{anh}}(\epsilon, T)$ bei hohen Temperaturen für niederenergetische Minima größer als für hochenergetische Minima. Wird die effektive Dichte wie in Abschnitt 3.3 auch bei hohen Temperaturen in der harmonischen Approximation, $z^{\text{anh}}(\epsilon, T) = 1$, berechnet, so führt die vernachlässigte Energieabhängigkeit von $z^{\text{anh}}(\epsilon, T)$ zu einer Überschätzung von $G_{\text{eff}}(\epsilon)$ bei niedrigen Energien. Dies erklärt die scheinbare Temperaturabhängigkeit der effektiven Dichten $G_{\text{eff}}(\epsilon)$ in Abschnitt 3.3.

Zu (3) Erwartungswert des Logarithmus des harmonischen Phasenraumvolumens:

Zur Beleuchtung der Temperaturabhängigkeit des Erwartungswertes des Logarithmus des harmonischen Phasenraumvolumens $\langle \ln(Y^{\text{harm}}) \rangle_T(\epsilon)$ muss die Variation der Phasenraumvolumen Y_n^{harm} von verschiedenen Minima n mit gleicher Energie $\epsilon = \epsilon_n$ berücksichtigt werden. Nach Gleichung (3.9) ist zu erwarten, dass Minima mit größerer harmonischer Kraftkonstante a , damit kleinerem harmonischem Phasenraumvolumen Y_n^{harm} , eine etwas höhere Potentialbarriere V_c besitzen. Dies führt bei hohen Temperaturen nach (3.12) zu einem häufigeren Besuch von Minima mit kleinen harmonischen Phasenraumvolumen Y_n^{harm} . Bei konstanter Energie ϵ betrachtet sinkt deshalb der Erwartungswert $\langle \ln(Y^{\text{harm}}) \rangle_T(\epsilon)$ mit steigender Temperatur bei hinreichend hohen Temperaturen. Eben dieses Verhalten wurde in Abbildung 3.7 beobachtet.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass das einfache eindimensionale anharmonische Modellpotential $V(x)$ qualitativ alle in den Simulationen beobachteten anharmonischen Effekte reproduziert.

*Kauzmann-Temperatur*²⁰

Die Kauzmann-Temperatur T_K wurde eingeführt als die Temperatur, bei der die Konfigurationsentropie des Glasbildners unter Gleichgewichtsbedingungen verschwindet. Bei der Kauzmann-Temperatur divergiert die Relaxationszeit eines Systems im thermodynamischen Limes, weil nur ein einziges Energieminimum zugänglich ist. Wie bei Phasenübergängen ist für endliche Systeme

²⁰Die folgende Berechnung der Kauzmann-Temperatur ist analog zu der für das Random-Energy-Modell in (Derrida, 1980).

nicht eine Übergangstemperatur sondern ein Übergangsbereich zu erwarten. In diesem Abschnitt wird die Kauzmann–Temperatur T_K aus der Dichte der Energie der Energieminima abgeschätzt.

Die Dichte $G_1(\epsilon)$ des hier untersuchten Systems kann nach Abschnitt 3.3 und 3.5 durch eine Gauß–Funktion beschrieben werden

$$G_1(\epsilon) = \frac{\mathcal{N}_1(\alpha, N)}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot \sigma^2}} \cdot \exp\left(-\frac{(\epsilon - \epsilon_{\max})^2}{2 \cdot \sigma^2}\right) \quad (3.14)$$

und wird damit bestimmt durch den Wachstumsparameter α , den Erwartungswert ϵ_{\max} , die Varianz σ^2 und die Systemgröße N . Bei einem endlichen System ist die Anzahl der Energieminima \mathcal{N}_1 endlich, auch wenn sie gemäß Abschnitt 3.5 exponentiell mit der Systemgröße wächst: $\mathcal{N}_1(\alpha, N) = \exp(\alpha \cdot N)$. Es existiert ein Energieminimum mit minimaler Energie ϵ_{\min} . Die Dichte $G_1(\epsilon)$ der Energie der Energieminima hat für ein endliches System einen niederenergetischen Cutoff bei ϵ_{\min} , das heißt es gilt: $G_1(\epsilon < \epsilon_{\min}) = 0$.

Bei den Betrachtungen in diesem Abschnitt werden Systeme mit isolierten, tiefliegenden und dominanten Energieminima, wie sie bei den Systemgrößen $N = 20$ und $N = 30$ gefunden wurden, nicht berücksichtigt. Die Struktur der Dichte $G_1(\epsilon)$ nahe dem Cutoff ist aufgrund der tiefstliegenden, isolierten und dominanten Energieminima verkompliziert.

Trotzdem wird das qualitative Verhalten dieser Systeme mit isolierten, tiefliegenden und dominanten Energieminima die Richtung für die folgenden Betrachtungen weisen. Im Unterabschnitt über die Finite–Size–Effekte wurde festgestellt, dass sich das Verhalten der Varianz $\sigma_P^2(T)$ der Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(\epsilon, T)$ qualitativ ändert, wenn ein tiefstes Energieminimum in der Zeitreihe der Energie der Minima ins Spiel kommt. Damit ist die Varianz $\sigma_P^2(T)$ ein guter Indikator für den Einfluss des Cutoffs. Bei hohen Temperaturen beeinflussen anharmonische Effekte die Varianz $\sigma_P^2(T)$. Dieser Temperaturbereich soll nicht betrachtet werden. Im Bereich mittlerer und niedriger Temperaturen, dem Gültigkeitsbereich der harmonischen Approximation, ist die Varianz $\sigma_P^2(T)$ temperaturunabhängig und gleich der Varianz σ^2 der Gaußschen Dichte $G_1(\epsilon)$ der Energie der Energieminima solange das tiefstliegende Energieminimum keine große Rolle spielt. Geht die Temperatur gegen Null, so wird das tiefstliegende Energieminimum an Einfluss gewinnen und irgendwann die Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(\epsilon, T)$ dominieren. Die Varianz $\sigma_P^2(T)$ von $P(\epsilon, T)$ geht gegen Null. Die Temperatur bei der sich die Varianz $\sigma_P^2(T)$ von dem konstanten Wert σ^2 auf den Wert Null ändert ist die Kauzmann–Temperatur T_K . Das tiefstliegende Energieminimum mit der Energie ϵ_{\min} nimmt Einfluss auf die Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(\epsilon, T)$, wenn es in das Intervall $[\langle \epsilon \rangle_T - a \cdot \sigma, \langle \epsilon \rangle_T + a \cdot \sigma]$ fällt, in dem die Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(\epsilon, T)$ mit dem Erwartungswert $\langle \epsilon \rangle_T$ ihren Hauptbeitrag hat; a ist eine positive Konstante der Ordnung $\mathcal{O}(1)$. Mit dieser Überlegung kann die Kauzmann–Temperatur wie folgt abgeschätzt werden:

$$\epsilon_{\min} = \langle \epsilon \rangle_{T=T_K} - a \cdot \sigma. \quad (3.15)$$

Eine Interpretation der Konstanten a wird im folgenden noch gegeben.

Für eine Gaußsche Dichte $G_1(\epsilon)$ ist der Erwartungswert $\langle \epsilon \rangle_T$ der Wahrscheinlichkeit $P(\epsilon, T)$ gegeben durch:

$$\langle \epsilon \rangle_{T=T_K} \stackrel{(A.3)}{=} \epsilon_{\max} - \frac{\sigma^2}{T_K}. \quad (3.16)$$

Die Energie ϵ_{\min} des tiefstliegenden Energieminimums ist festgelegt durch die Bedingung

$$G_1(\epsilon_{\min}) \stackrel{!}{=} 1. \quad (3.17)$$

Aus (3.14), (3.15), (3.16) und der Bedingung (3.17) ergibt sich eine Bestimmungsgleichung für die Kauzmann–Temperatur T_K

$$\frac{1}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot \sigma^2}} \cdot \exp(\alpha \cdot N) \cdot \exp\left(-\frac{(-\sigma^2/T_K - a \cdot \sigma)^2}{2 \cdot \sigma^2}\right) = 1. \quad (3.18)$$

Da σ^2 gemäß Abschnitt 3.3 für Systemgrößen $N \geq 60$ proportional zur Systemgröße N ist, bietet sich die folgende Definition an:

$$\sigma_1^2 := \sigma^2/N.$$

Damit lautet die Bestimmungsgleichung (3.18) für die Kauzmann–Temperatur bei Vernachlässigung von Termen der Ordnung $\mathcal{O}(1/N)$

$$\frac{\alpha}{\sigma_1} \cdot T_K - \frac{\sigma_1}{2} \cdot \frac{1}{T_K} - \frac{a}{\sqrt{N}} = 0. \quad (3.19)$$

Für ein makroskopisches System verschwindet der letzte Term und die Kauzmann–Temperatur

$$T_K = \frac{\sigma_1}{\sqrt{2 \cdot \alpha}}$$

ist unabhängig von der Konstanten a .²¹ Bei einem endlichen System hängt die Kauzmann–Temperatur T_K noch von der Konstanten a ab. Die Konstante a ist positiv und von der Ordnung $\mathcal{O}(1)$. Durch Variation der Konstanten a entsteht so ein Übergangsbereich, der oberhalb der Kauzmann–Temperatur eines makroskopischen Systems liegt. Wie bei Phasenübergängen zeigt sich für ein endliches System nicht eine Übergangstemperatur sondern ein Übergangsbereich und der Term a/\sqrt{N} ist ein Maß für die Breite dieses Übergangsbereichs.

In Abschnitt 3.5 wurde der Wachstumsparameter α für die Systemgrößen $N = 20$ und $N = 30$ bestimmt. Leider haben diese Systeme neben der Gaußsche Dichte $G_1(\epsilon)$ mit Cutoff auch tiefstliegende, isolierte Energieminima. Solche Systeme wurden bei der Herleitung der Bestimmungsgleichung (3.19) ausgeschlossen. Die Kauzmann–Temperatur kann für diese Systeme nicht bestimmt werden.

Da für Systeme mit einer Größe $N \geq 30$ der Wachstumsparameter in Abschnitt 3.5 nicht bestimmt werden konnte, soll der Wachstumsparameter α für große Systeme grob abgeschätzt werden. Da für die Systemgrößen $N \geq 60$ der Erwartungswert $\langle \epsilon \rangle_T / N$ und die Varianz σ^2/N der Dichte $G(\epsilon)$ der Energie der Minima den Grenzwert des makroskopischen Systems erreicht haben, kann spekuliert werden, dass auch der Wachstumsparameter α bei der Systemgröße $N = 60$ seinen Grenzwert für das makroskopische System erreicht. Bei einer linearen Interpolation der Wachstumsparameter für die Systemgrößen $N = 20$ und $N = 30$ ergibt sich für die Systemgröße $N = 60$ ein Wert von 1.2 für den Wachstumsparameter. Der Wachstumsparameter α für die Systemgrößen $N \geq 60$ kann damit im Intervall $[0.7, 1.2]$ vermutet werden.²² Auf Basis dieser Überlegungen ergibt sich für die Kauzmann–Temperatur eines Systems mit einer Größe $N \geq 60$ folgende Abschätzung:

$$T_K = 0.39 \pm 0.05.$$

Im Vergleich dazu ist die Vogel–Fulcher–Temperatur der A–Teilchen $T_{0,A} = 0.35$, die Vogel–Fulcher–Temperatur der B–Teilchen $T_{0,B} = 0.38$ und die kritische Temperatur $T_c = 0.57$. Damit liegt die Kauzmann–Temperatur nahe bei den Vogel–Fulcher–Temperaturen und deutlich unterhalb der kritischen Temperatur. Die Nähe der Kauzmann–Temperatur zur Vogel–Fulcher–Temperatur wurde ebenfalls in Experimenten für viele Glasbildner gefunden (Debenedetti, 1997).

Gaußizität der effektiven Dichte

Die effektive Dichte $G_{\text{eff}}(\epsilon)$ zeigt bereits bei der Systemgröße $N = 60$ einen hohen Grad an Gaußizität. In Abbildung 3.14 ist nochmals die effektive Dichte $G_{\text{eff}}(\epsilon)$ zur Systemgröße $N = 60$ gezeigt. Diesmal ist sie zusammen mit der zur Systemgröße $N = 120$ dargestellt.

²¹Alternativ kann die Kauzmann–Temperatur direkt bestimmt werden aus der Konfigurationsentropie, da die Kauzmann–Temperatur definiert ist als die Temperatur bei der die Konfigurationsentropie verschwindet. Bei einem System mit Gaußscher Dichte gilt gemäß Anhang A:

$$S^C(T_K) \stackrel{(A.1)}{=} k_B \cdot \alpha \cdot N - \frac{\sigma^2}{2 \cdot k_B \cdot T_K^2} \stackrel{!}{=} 0 \quad \Rightarrow \quad T_K = \frac{\sigma}{\sqrt{2 \cdot N \cdot \alpha}}.$$

²²In (Sastry, 2001) wurden für das System von Anderson und Kob (Kob und Andersen, 1995a; Kob und Andersen, 1995b) Wachstumsparameter α für ein System mit 256 Teilchen in einen weiten Dichtebereich bestimmt. Die gefundenen Wachstumsparameter lagen im Intervall $[0.86, 1.01]$.

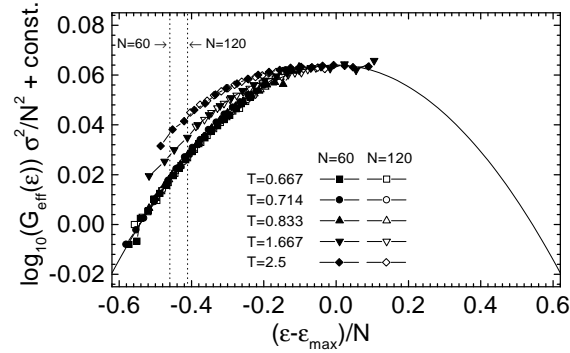


Abbildung 3.14: Konstruktion der effektiven Dichte $G_{\text{eff}}(\epsilon)$ analog zu Abbildung 3.6 für die Systemgröße $N = 60$ und $N = 120$. Die Darstellung ist so gewählt, dass die angepasste Gauß-Funktion (durchgezogene Linie) den Erwartungswert Null und die Varianz Eins hat. Die gepunkteten Linien markieren den Erwartungswert $\langle \epsilon \rangle_{T=0.667}$ für die beiden Systemgrößen.

An die effektiven Dichten lassen sich Gauß-Funktionen mit den folgenden Parametersätzen anpassen:

$$\begin{aligned} \epsilon_{\max}(N = 60)/N &= -5.61, & \sigma^2(N = 60)/N &= 0.3 \\ \epsilon_{\max}(N = 120)/N &= -5.65, & \sigma^2(N = 120)/N &= 0.27. \end{aligned}$$

Wie bereits in Abschnitt 3.3 diskutiert, kann der hohe Grad der Gaußizität der effektiven Dichte $G_{\text{eff}}(\epsilon)$, der schon bei der Systemgröße $N = 60$ erreicht wird, nicht allein als Ergebnis des Zentralen Grenzwertsatzes gesehen werden, sondern muss als ein Hinweis auf einen hohen Grad an Gaußizität auf lokaler Skala verstanden werden.

In der folgenden Analyse wird eine obere Schranke für den nicht-Gaußschen Parameter α_2 der lokalen Wahrscheinlichkeitsdichte abgeleitet. Dabei wird durch die lokale Wahrscheinlichkeitsdichte die Verteilung der Energie auf lokaler Skala beschrieben. Eine genaue Interpretation der lokalen Wahrscheinlichkeitsdichten wird im folgenden noch gegeben. Es werden zwei Kriterien zur Berechnung der oberen Schranke für den nicht-Gaußschen Parameter α_2 der lokalen Wahrscheinlichkeitsdichten angegeben und deren Sensitivität diskutiert. Das eine Kriterium leitet sich ab aus einer Berechnung der Abweichung der effektiven Dichte $G_{\text{eff}}(\epsilon)$ von einer Gauß-Funktion in einer Näherung für große Systeme. Das zweite Kriterium basiert auf einer Analyse der Temperaturabhängigkeit der Varianz $\sigma_P^2(T)$ der Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(\epsilon, T)$ in einer Hochtemperatur-Näherung.

Betrachtet wird ein System aus M unabhängigen Subsystemen. Die Energie auf lokaler Skala und die lokale Wahrscheinlichkeitsdichte sind gerade die Energie und Wahrscheinlichkeitsdichte der Subsysteme. Die Energie ϵ_i des Subsystems i ist eine Zufallsvariable mit der Wahrscheinlichkeitsdichte $r(\epsilon_i)$. Die Energien ϵ_i aller Subsysteme i sind identisch verteilt. Der Erwartungswert und die Varianz der Energie ϵ_i des Subsystems i sind:

$$\begin{aligned} \langle \epsilon_i \rangle_r &= \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon_i \cdot \epsilon_i \cdot r(\epsilon_i) = x_{\max} \\ \text{Var}_r(\epsilon_i) &= s^2. \end{aligned}$$

Die Wahrscheinlichkeitsdichte $r(\epsilon_i)$ ist zur Vereinfachung der Rechnungen als symmetrisch zu x_{\max} angenommen. Die Energie ϵ des Systems ist die Summe der Energien ϵ_i der Subsysteme

$$\epsilon := \sum_{i=1}^M \epsilon_i.$$

Da die Energien der Subsysteme unabhängig und identisch verteilt sind, gilt für den Erwartungswert und die Varianz der Energie ϵ des Systems:

$$\begin{aligned}\langle \epsilon \rangle_p &= \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \cdot \epsilon \cdot p(\epsilon) = M \cdot x_{\max} := \epsilon_{\max} \\ \text{Var}_p(\epsilon) &= M \cdot s^2 = \sigma^2,\end{aligned}$$

wobei die Wahrscheinlichkeitsdichte $p(\epsilon)$ durch

$$p(\epsilon) = \int \prod_{i=1}^M d\epsilon_i \cdot \prod_{i=1}^M r(\epsilon_i) \cdot \delta\left(\epsilon - \sum_{i=1}^M \epsilon_i\right)$$

gegeben ist. Die effektive Dichte $G_{\text{eff}}(\epsilon)$ ist proportional zur Wahrscheinlichkeitsdichte $p(\epsilon)$:

$$G_{\text{eff}}(\epsilon) \propto p(\epsilon).$$

Die Wahrscheinlichkeit, das System mit der Energie ϵ bei der Temperatur T zu finden, wird in harmonischer Approximation durch die Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(\epsilon, T)$ beschrieben:

$$P(\epsilon, T) := \frac{\exp(-\beta \cdot \epsilon) \cdot p(\epsilon)}{\int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \cdot \exp(-\beta \cdot \epsilon) \cdot p(\epsilon)}.$$

Die Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(\epsilon, T)$ hat die Varianz $\sigma_p^2(T)$.

Zur Berechnung einer oberen Schranke für den nicht-Gaußschen Parameter

$$\alpha_2 := \frac{\langle (\epsilon_i - x_{\max})^4 \rangle_r - 3 \cdot \langle (\epsilon_i - x_{\max})^2 \rangle_r^2}{3 \cdot \langle (\epsilon_i - x_{\max})^2 \rangle_r^2}$$

der lokalen Wahrscheinlichkeitsdichte werden zwei verschiedene Kriterien benutzt:

(1) Aus $G_{\text{eff}}(\epsilon)$:

In Anhang D wird die Wahrscheinlichkeitsdichte $p(\epsilon)$ in einer Näherung für große Systeme berechnet. Mit diesem Ergebnis ergibt sich für die effektive Dichte $G_{\text{eff}}(\epsilon)$ in einer Näherung für große Systeme:

$$G_{\text{eff}}(\epsilon) \stackrel{(D.7)}{\propto} \frac{1}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot s^2 \cdot M}} \cdot \exp\left(M \cdot \left(-\frac{((\epsilon - \epsilon_{\max})/M)^2}{2 \cdot s^2} \cdot \left(1 - \frac{\alpha_2 \cdot ((\epsilon - \epsilon_{\max})/M)^2}{4 \cdot s^2}\right) + \mathcal{O}(M^{-1})\right)\right).$$

Für eine Gaußsche effektive Dichte in harmonischer Approximation ist der Erwartungswert $\langle \epsilon \rangle_T$ der Energie der Minima bei der Temperatur T gemäß Anhang A gegeben durch:

$$\langle \epsilon \rangle_T = \epsilon_{\max} - \frac{\sigma^2}{T}.$$

Das Verhältnis vom Term 4. Ordnung zum Term 2. Ordnung für $\ln(G_{\text{eff}}(\epsilon))$ berechnet für $\epsilon = \langle \epsilon \rangle_T$ ist

$$\frac{\alpha_2 \cdot s^2}{4 \cdot T^2}.$$

Wenn bei einer gegebenen Temperatur die Abweichungen einer quadratischen Anpassung an $\ln(G_{\text{eff}}(\epsilon))$ kleiner sind als δ_G an der Stelle $\epsilon = \langle \epsilon \rangle_T$, dann ist eine obere Schranke für α_2 gegeben durch:

$$|\alpha_2| < 4 \cdot \delta_G \cdot \frac{T^2}{s^2}. \quad (3.20)$$

Bei Anwendung von Gleichung (3.20) muss die Abweichung δ_G der gemessenen effektiven Dichte $G_{\text{eff}}(\epsilon)$ von einer Gauß-Funktion bestimmt werden. Dazu ist eine Anpassung eines quadratischen Terms an $\ln(G_{\text{eff}}(\epsilon))$ insbesondere für die Umgebung des Maximums ϵ_{max} durchzuführen, weil dort die nicht-Gaußschen Korrekturen bedeutungslos sind. Unglücklicherweise ist gerade dieser Bereich der effektiven Dichte nicht gut definiert. Minima mit einer Energie nahe dem Maximum ϵ_{max} der effektiven Dichte $G_{\text{eff}}(\epsilon)$ werden nur selten bei hohen Temperaturen besucht. Aufgrund der starken anharmonischen Effekte bei hohen Temperaturen ist deshalb der Bereich um das Maximum ϵ_{max} der effektiven Dichte $G_{\text{eff}}(\epsilon)$ schlecht definiert.

Deshalb wird noch eine zweites Kriterium zur Bestimmung einer oberen Schranke des nicht-Gaußschen Parameters α_2 betrachtet.

(2) Aus $\sigma_P^2(T)$:

Nach Anhang D ist die Varianz $\sigma_P^2(T)$ der Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(\epsilon, T)$ für das betrachtete System aus M unabhängigen Subsystemen in harmonischer Approximation mittels einer Hochtemperatur-Näherung gegeben durch:

$$\sigma_P^2(T) \stackrel{(D.8)}{=} M \cdot s^2 + M \cdot \frac{3 \cdot \alpha_2}{2} \cdot \beta^2 \cdot s^4 + \mathcal{O}(\beta^3).$$

Für eine Verteilung mit einem endlichen nicht-Gaußschen Parameter α_2 ist bei Messungen bei hohen Temperaturen ein konstanter Wert für die Varianz $\sigma_P^2(T)$ zu erwarten und eine Veränderung dieses Wertes beim Abkühlen. Aus dieser Überlegung folgt, dass aus

$$\frac{|\sigma_P^2(T) - \sigma_P^2(T = \infty)|}{\sigma_P^2(T = \infty)} < \delta_P$$

eine zweites Kriterium für eine obere Schranke für den nicht-Gaußschen Parameter α_2 der lokalen Wahrscheinlichkeitsdichte abgeleitet werden kann:

$$|\alpha_2| < \frac{2}{3} \cdot \delta_P \cdot \frac{T^2}{s^2}. \quad (3.21)$$

Zu beachten ist, dass $\sigma_P^2(T = \infty)$ aufgrund der harmonischen Approximation die Varianz bei hohen Temperaturen ohne anharmonischen Beitrag ist.

Bevor die Daten aus den Simulationen zu den Systemgrößen $N = 60$ und $N = 120$ ausgewertet werden, soll eine Interpretation der lokalen Wahrscheinlichkeitsdichte der Energie eines Subsystems und damit der Anzahl der unabhängigen Subsysteme M gegeben werden. Der Wert von M spielt bei der Analyse der Daten mittels (3.20) und (3.21) eine wichtige Rolle, weil in den Simulationen die Varianz der Energie der Subsysteme s^2 nicht direkt zugänglich ist, sondern aus der Varianz der Energie des Systems σ^2 via $s^2 = \sigma^2/M$ bestimmt werden muss. Hätten die Teilchen keine Wechselwirkung, dann wäre die lokale Wahrscheinlichkeitsdichte $r(\epsilon_i)$ die Einteilchen-Energieverteilung und $M = N$. Für ein strukturelles Glas, genauso wie für ein Spin-Glas, sind die Energien von benachbarten Teilchen nicht mehr unkorreliert. Die lokale Wahrscheinlichkeitsdichte beschreibt die gemeinsame Energieverteilung der korrelierten Teilchen und führt zu $M < N$. Aufgrund der Unordnung sollten nur wenige Teilchen in einer kleinen Region energetisch korreliert sein. Im folgenden wird $M = N$ gewählt. Dies ist eine sichere Wahl, liefert sie doch die größtmögliche obere Schranke für den nicht-Gaußschen Parameter α_2 . Diese größte obere Schranke ist sicherlich für Systeme mit räumlicher Korrelation der Energie zu hoch.

Nun wird aus den Daten in Abbildungen 3.5 und 3.14 zu den Systemgrößen $N = 60$ und $N = 120$ die obere Schranken mittels der beiden Kriterien (3.20) und (3.21) ermittelt:

Zu (1) Aus $G_{\text{eff}}(\epsilon)$:

In Abbildung 3.14 ist im Rahmen der statistischen Genauigkeit des Datenmaterials keine Abweichung der effektiven Dichte $G_{\text{eff}}(\epsilon)$ von der angepassten Gauß-Funktion zu entdecken.

Eine sichere Abschätzung für die Abweichung von $\log_{10}(G_{\text{eff}}(\epsilon)) \cdot \sigma^2/N^2$ von der angepassten Parabel an der Stelle²³ $\langle \epsilon \rangle_{T=0.667}$ ist 0.002. Daraus ergibt sich

$$\begin{aligned}\delta_G(N=60) &= \frac{0.002}{(\log_{10}(G(\epsilon_{\text{max}})) - \log_{10}(G(\langle \epsilon \rangle_{T=0.667}))) \cdot \sigma^2/N^2} = \frac{0.002}{0.044} = 0.045 \\ \delta_G(N=120) &= \frac{0.002}{0.037} = 0.054.\end{aligned}$$

und führt mittels (3.20) zu einer oberen Schranke für den nicht-Gaußschen Parameter:

$$\left. \begin{array}{l} |\alpha_2(N=60)| < 0.27 \\ |\alpha_2(N=120)| < 0.37 \end{array} \right\} \Rightarrow |\alpha_2| < 0.32.$$

Zu (2) Aus $\sigma_P^2(T)$:

Für die Anwendung des zweiten Kriteriums muss festgelegt werden, wie stark die Varianz $\sigma_P^2(T)$ sich mit der Temperatur maximal ändert. Aufgrund der statistischen Unsicherheit der Daten bei hohen Temperaturen kann aus Abbildung 3.5 für die Systemgrößen $N \geq 60$

$$\delta_P \leq \frac{0.07}{0.35} = 0.2$$

abgeschätzt werden. Anwendung der aus einer Hochtemperatur-Näherung abgeleiteten Gleichung (3.21) für die Temperatur $T = 2$ liefert:

$$\left. \begin{array}{l} |\alpha_2(N=60)| < 1.78 \\ |\alpha_2(N=120)| < 1.98 \end{array} \right\} \Rightarrow |\alpha_2| < 1.88$$

Es ist interessant, dass erhaltene Ergebnis mit dem extremen Fall einer bimodalen Verteilung der lokalen Energien zu vergleichen. In dem angenommenen extremen Fall existieren mit einer Wahrscheinlichkeit p_s festkörper-ähnliche Regionen mit lokaler Energie E_s und mit einer Wahrscheinlichkeit p_l flüssigkeit-ähnliche Regionen mit lokaler Energie E_l . Die lokale Wahrscheinlichkeitsdichte für dieses bimodale System lautet:

$$r(\epsilon) = p_s \cdot \delta(\epsilon - E_s) + p_l \cdot \delta(\epsilon - E_l).$$

Da flüssigkeit-ähnliche Regionen bei hohen Temperaturen sehr viel wahrscheinlicher sind als festkörper-ähnliche Regionen gilt: $p_s \ll 1$.²⁴ In diesem Fall liefert Anhang E für den nicht-Gaußschen Parameter der bimodalen Verteilung:

$$\alpha_2 \stackrel{(E.1)}{\approx} \frac{1}{3 \cdot p_s} \gg 1.$$

²³Die Energie $\langle \epsilon \rangle_{T=0.667}$ ist in Abbildung 3.14 für die beiden Systemgrößen $N = 60$ und $N = 120$ je durch eine gepunktete Linie markiert.

²⁴Die Wahrscheinlichkeit $R(\epsilon, T)$ das System bei der Temperatur T mit der Energie ϵ zu finden ist allgemein gegeben durch

$$R(\epsilon, T) = \frac{\exp(-\beta \cdot \epsilon) \cdot r(\epsilon)}{\int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \cdot \exp(-\beta \cdot \epsilon) \cdot r(\epsilon)}$$

und lautet damit für die bimodale Verteilung:

$$\begin{aligned}R(\epsilon, T) &= \frac{p_s \cdot \exp(-\beta \cdot E_s)}{p_s \cdot \exp(-\beta \cdot E_s) + p_l \cdot \exp(-\beta \cdot E_l)} \cdot \delta(\epsilon - E_s) \\ &+ \frac{p_l \cdot \exp(-\beta \cdot E_l)}{p_s \cdot \exp(-\beta \cdot E_s) + p_l \cdot \exp(-\beta \cdot E_l)} \cdot \delta(\epsilon - E_l).\end{aligned}$$

Sollen nun bei hohen Temperaturen

$$R(\epsilon, T = \infty) = p_s \cdot \delta(\epsilon - E_s) + p_l \cdot \delta(\epsilon - E_l).$$

flüssigkeit-ähnliche Regionen sehr viel wahrscheinlicher sein als festkörper-ähnliche Regionen, so muss gelten: $p_s \ll 1$.

Offensichtlich sind die gefundenen Schranken für den nicht-Gaußschen Parameter des untersuchten Systems nicht kompatibel mit einer bimodalen lokalen Wahrscheinlichkeitsdichte der Energie der Minima.

Der hohe Grad an Gaußsität der effektiven Dichte $G_{\text{eff}}(\epsilon)$, der schon bei der Systemgröße $N = 60$ erreicht wird, ist nicht allein das Ergebnis des Zentralen Grenzwertsatzes, sondern enthält auch wichtige Informationen über die Eigenschaften des hier untersuchten Glasbildners auf lokaler Ebene. Ein realistisches Modell für den hier untersuchten Glasbildner muss schon auf lokaler Längenskala einen kleinen nicht-Gaußschen Parameter für die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Energie der Minima liefern; eine Beschreibung mittels einer bimodalen Verteilung auf lokaler Längenskala beispielsweise ist nicht möglich.

3.8 Physikalisches Bild

Basierend auf den Ergebnissen dieses Kapitels und vorangegangenen Arbeiten über die PEL lässt sich das folgende Szenario entwerfen:

- Bei tiefen Temperaturen befindet sich das System überwiegend in der unmittelbaren Umgebung eines Minimums und die Dynamik kann in lokale Vibrationen in einem Minimum und Sprungprozesse zwischen Minima zerlegt werden.
- Bei steigender Temperatur wird etwa bei der kritischen Temperatur T_c ein Punkt erreicht, ab dem lokale anharmonische Effekte Einfluss nehmen. Dies zeigt sich in der Temperaturabhängigkeit des mittleren Verschiebungsquadrates in der Umgebung eines Minimums (Sastry et al., 1998), im Vergleich der Trajektorie der Minima mit der MD-Trajektorie (Schröder et al., 1999), in der Analyse der instantanen Normalmoden (Sciortino und Tartaglia, 1997) und in den Untersuchungen der spezifischen Wärme in Abschnitt 3.6 und 3.7.
- Bei einer Temperatur von etwa $2 \cdot T_c$ beginnen globale anharmonische Effekte die Dynamik zu dominieren. Diese globalen anharmonischen Effekte spiegeln wider, dass sich das System nun häufiger in der Nachbarschaft von Satteln aufhält. Natürlich bestimmt nach wie vor die PEL, die die potentielle Energie repräsentiert, die Dynamik. Allerdings verlieren die Minima und ihre unmittelbare Umgebung ihre Relevanz für die Beschreibung der Dynamik.

Kapitel 4

Struktur der Energielandschaft

Im Rahmen des Konzepts der potentiellen Energielandschaft (PEL) sind zwei verschiedene Betrachtungen möglich.¹ Zum einen können bei Kenntnis von statistischen Eigenschaften der PEL wie der Dichte und dem anzahl-gewichteten mittleren Phasenraumvolumen von Minima mit Energie ϵ die Zustandssumme und damit thermodynamische Größen des Systems berechnet werden. Zum anderen kann bei hinreichend tiefen Temperaturen die komplizierte Vielteilchen-Ortsraumdynamik durch Sprungprozesse zwischen den Minima der hochdimensionalen PEL beschrieben werden.

In diesem Kapitel wird die Struktur der PEL untersucht. Wie schon in der Einleitung zu Kapitel 3 in Abbildung 3.1 beobachtet, zeigt die Zeitreihe der Energie der Minima bei tiefen Temperaturen eine Struktur. Für die Systemgröße $N = 120$ ist in Abbildung 4.1 die intermediäre inkohärente Streufunktion $S_{AA}(q_{\max}, T)$ für die A -Teilchen und ein Ausschnitt aus der zugehörigen Zeitreihe der Energie der Minima $\epsilon(t)$ für die beiden Temperaturen $T = 0.667$ und $T = 1.667$ dargestellt.²

Nur die intermediäre inkohärente Streufunktion für die Temperatur $T = 0.667$ zeigt typische Merkmale einer unterkühlten Flüssigkeit, nämlich den schnellen Zerfall auf ein Plateau und die abschließende nichtexponentielle Relaxation. Interessanterweise sind in der Zeitreihe der Energie der Minima bei dieser Temperatur $T = 0.667$ längere Zeitabschnitte zu entdecken, in denen das System nur zwischen einer kleinen Zahl von Minima hin- und herspringt. Diese Sequenzen, in denen sich das System über lange Zeiten nur in wenigen Minima aufhält, erscheinen in der Zeitreihe wie Täler in einer zerklüfteten Landschaft. Aus dieser Beobachtung ist zu schließen, dass einige in der Zeitreihe aufeinanderfolgende Minima, die ein Tal in der Zeitreihe der Energie der Minima bilden, auch in der PEL in einem gemeinsamen Tal liegen; in einem solchen Tal der PEL kann das System über lange Zeiten gefangen sein. Eine schematische Darstellung von Tälern der PEL ist im Inset von Abbildung 4.4 zu finden. In der Existenz der Täler spiegelt sich die hohe Komplexität der PEL wider, wie sie aus der Vielteilchen-Wechselwirkung resultiert. Eine Analyse der Eigenschaften aufeinanderfolgender Minima in Tälern der Zeitreihe der Energie der Minima erbrachte keinen Unterschied zu aufeinanderfolgenden Minima an beliebiger Stelle in der Zeitreihe, sowohl beim Abstand der Minima im Konfigurationsraum als auch für deren Energiedifferenz. Die Komplexität der PEL hat also ihren Ursprung nicht allein in der Vielzahl der Minima und lokaler Eigenschaften wie zum Beispiel denen aufeinanderfolgender Minima, sondern auch in nichtlokalen topologischen Eigenschaften der PEL.

Im Zentrum dieses Kapitels steht die Untersuchung des Strukturelements Tal der Zeitreihe und des dazu korrespondierenden Tals der PEL. Zuerst wird das für das menschliche Auge leicht in einer Zeitreihe zu erkennende Tal so durch eine Definition beschrieben, dass es auch durch einen Algorithmus erkannt werden kann. Dies ist die Basis für die Konstruktion einer Zeitreihe der Täler aus der Zeitreihe der Minima. Danach wird das Skalierungsverhalten der Täler in der Zeitreihe der Energie der Minima mit der Systemgröße N und Temperatur T überprüft. Anschließend wird der Einfluss der Täler auf die Dynamik des Systems betrachtet. In Abschnitt 4.4 gelingt es, die dy-

¹Siehe Abschnitt 1.3

²Die analysierten Zeitreihen sind 500 α -Relaxationszeiten lang.

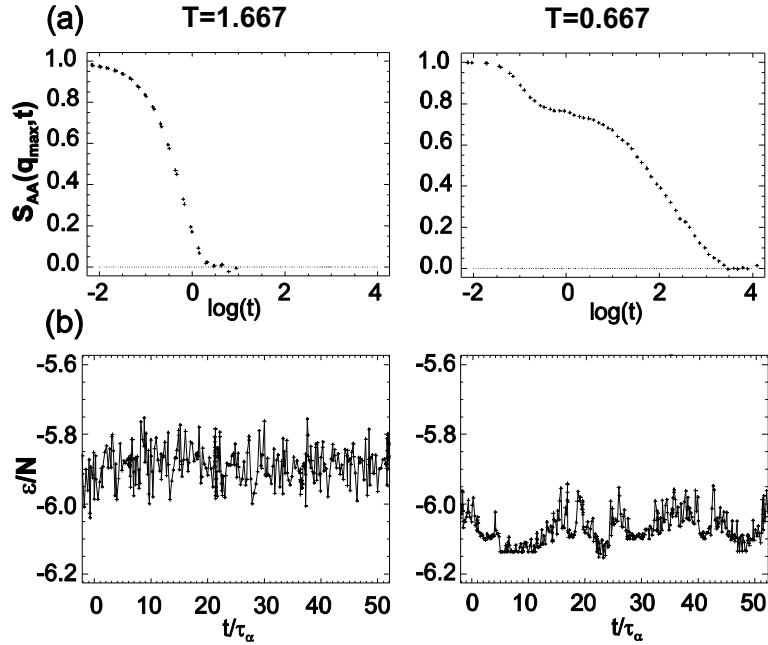


Abbildung 4.1: Für die Systemgröße $N = 120$: (a) Intermediäre inkohärente Streufunktion $S_{AA}(q_{\max}, t)$ für die A -Teilchen mit einem Streuvektor q_{\max} nahe dem ersten Maximum der Strukturfunktion und (b) ein Ausschnitt aus der Zeitreihe der Energie der Minima $\epsilon(t)$ für die beiden Temperaturen $T = 0.667$ und $T = 1.667$. Die Zeitachse in (b) ist auf die α -Relaxationszeit τ_α normiert.

namische Heterogenität eines Glasbildners mit den Tälern der PEL in Verbindung zu bringen und so eine Brücke zu schlagen von der komplexen Vielteilchen-Ortsraumdynamik auf der Zeitskala der strukturellen Relaxation τ_α zu Eigenschaften der PEL.

4.1 Konstruktion einer Zeitreihe der Täler

Für einen Betrachter ist es sehr leicht in einer Zeitreihe wie in Abbildung 4.1(b) Täler zu erkennen. Um diese Täler in der Zeitreihe mittels eines Algorithmus zu finden, bedarf es einer geeigneten Definition eines Tals. Diese Definition eines Tals in der Zeitreihe wie auch eine Konstruktionsvorschrift für die Zeitreihe der Täler aus der Zeitreihe der Minima sollen in diesem Abschnitt gegeben werden.

Definition eines Tals in der Zeitreihe Das System befindet sich im Zeitintervall $I_{\tilde{n}} = [t_{\tilde{n}}, t'_{\tilde{n}}]$ in einem Tal \tilde{n} der Zeitreihe, wenn gilt:

- (1) Das Zeitintervall $I_{\tilde{n}}$ ist das Zeitintervall mit maximaler Länge, so dass es für jede Zeit $t_s \in [t_{\tilde{n}}, t'_{\tilde{n}}[$ Zeiten $t_0 \in [t_{\tilde{n}}, t_s]$ und $t_1 \in [t_s, t'_{\tilde{n}}]$ gibt, an denen das System dieselbe Konfiguration³ und damit dieselbe Energie hat.
- (2) Das Zeitintervall $I_{\tilde{n}}$ enthält wenigstens zwei verschiedene Minima.

Da der Einfluss der Täler auf die Dynamik für die Zeitskala der α -Relaxationszeit untersucht wird, soll ein Tal in der Zeitreihe mindestens $\tau_\alpha/10$ lang sein.

Mit der folgenden Vorschrift kann aus der Zeitreihe der Minima eine Zeitreihe der Täler konstruiert werden:

- (1) Aus der Zeitreihe der Minima werden Zeitintervalle $I_n = [t_n, t'_n]$ für das erste und letzte Auftauchen einer Konfiguration des Minimums n mit Energie ϵ_n bestimmt.

³Durch die Forderung der selben Konfiguration, die über die Forderung der selben Energie hinaus geht, wird also angenommen, dass zwei Minima mit gleicher Energie aber permutierten Teilchen nicht im selben Tal liegen.

- (2) Ein Tal in der Zeitreihe ist die Vereinigung mindestens zweier überlappender Intervalle $\{I_n\}$ und muss mindestens $\tau_\alpha/10$ lang sein.
- (3) Dem Tal in der Zeitreihe wird als effektive Energie $\tilde{\epsilon} := \min(\{\epsilon_n\})$ die niedrigste Energie der im Tal befindlichen Minima $\{n\}$ zugewiesen.
- (4) Die verbleibenden Bereiche zwischen Tälern in der Zeitreihe werden als Übergangsbereiche der Zeitreihe bezeichnet und bekommen als effektive Energie $\tilde{\epsilon} := \max(\{\epsilon_n\})$ die Energie des Minimums mit der höchsten Energie aller im Übergangsbereich befindlichen Minima $\{n\}$ zugewiesen.

Aus der Zeitreihe $\epsilon(t)$ der Energie der Minima ist eine Zeitreihe $\tilde{\epsilon}(t)$ der effektiven Energie der Täler entstanden.

Die Realisierung dieser Konstruktionsvorschrift ist in Abbildung 4.2 links schematisch und rechts für die Zeitreihe aus Abbildung 4.1(b) zur Systemgröße $N = 120$ bei der Temperatur $T = 0.667$ dargestellt.

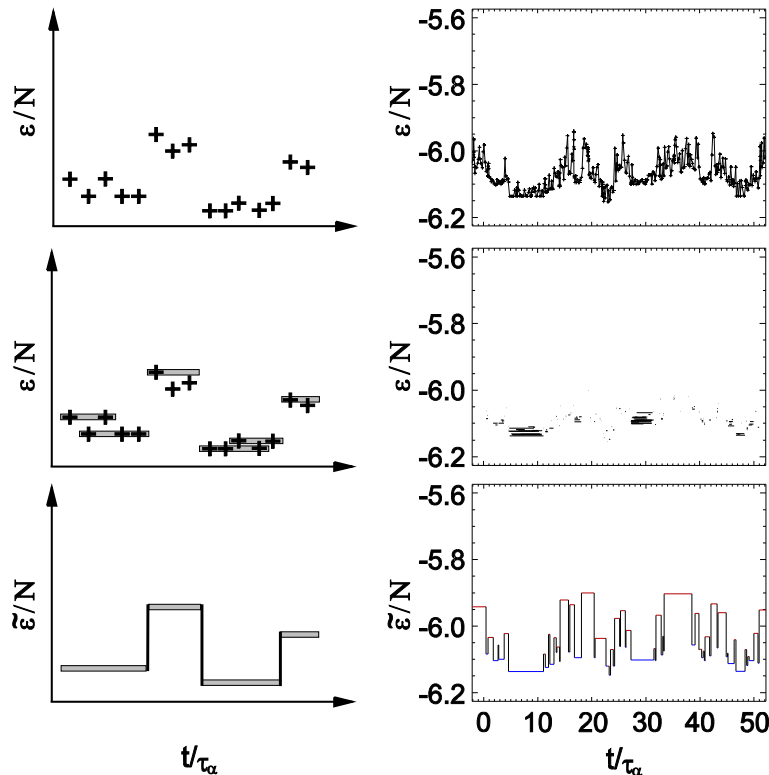


Abbildung 4.2: Konstruktion der Zeitreihe der Täler: *Rechts*: Die Abbildungen zeigen den jeweiligen Konstruktionsschritt für den Ausschnitt der Zeitreihe zur Systemgröße $N = 120$ bei der Temperatur $T = 0.667$ aus Abbildung 4.1(b). *Links*: Die Abbildungen sind schematische Darstellungen des jeweiligen Konstruktionsschritts. *Oben*: Zeitreihe $\epsilon(t)$ der Energie der Minima; *Mitte*: Das Zeitintervall $[t_n, t'_n]$ des ersten und letzten Auftauchens einer bestimmten Konfiguration des Minimums n mit Energie ϵ_n wird durch einen Balken markiert; *Unten*: Konfigurationen mit überlappenden Zeitintervallen werden einem Tal zugeordnet und dem Tal wird als effektive Energie $\tilde{\epsilon} := \min(\{\epsilon_n\})$ die niedrigste Energie der im Tal befindlichen Minima $\{n\}$ zugewiesen. Die Bereiche zwischen Tälern der Zeitreihe der Energie der Minima werden als Übergangsbereiche bezeichnet und bekommen als effektive Energie $\tilde{\epsilon} := \max(\{\epsilon_n\})$ die Energie des Minimums mit der höchsten Energie aller im Übergangsbereich befindlichen Minima $\{n\}$ zugewiesen. Das längste Tal in der analysierten Zeitreihe ist $8 \cdot \tau_\alpha$ lang und enthält 16 verschiedene Minima.

Es ist deutlich zu sehen, wie das System ständig zwischen Tälern und Übergangsbereichen in der Zeitreihe hin- und herwechselt. Ein Vergleich der ursprünglichen Zeitreihe $\epsilon(t)$ der Energie

der Minima mit der Zeitreihe $\tilde{\epsilon}(t)$ effektiven Energie der Täler zeigt, dass die benutzte Definition des Tals in der Zeitreihe als auch der effektiven Energie geeignet zu sein scheint, die gefundene Struktur in der Zeitreihe der Energie der Minima herauszuprojezieren.

4.2 Eigenschaften der Täler

Im diesem Abschnitt wird untersucht, wie sich die Täler in der Zeitreihe bei einer Skalierung der Systemgröße N verhalten.

Es bezeichne $P_{\text{valley}}(N)$ die Wahrscheinlichkeit, ein System der Größe N in einem Tal in der Zeitreihe zu finden. Aufgrund der experimentell beobachteten endlichen Längenskalen bis hinab zur kalorimetrischen Glasübergangstemperatur (Donth, 1996; Tracht et al., 1998; Russell et al., 1998), kann das System mit der Größe $N = N_1 + N_2$ im thermodynamischen Limes betrachtet werden als System zweier schwach korrelierter Subsysteme der Größen N_1 und N_2 . Das System ist in einem Tal der Zeitreihe solange beide Subsysteme in einem Tal sind. Dies führt in guter Näherung zu:

$$P_{\text{valley}}(N_1 + N_2) = P_{\text{valley}}(N_1) \cdot P_{\text{valley}}(N_2) \quad \Rightarrow \quad P_{\text{valley}}(N) = \exp\left(-\frac{N}{N_0}\right).$$

Eine physikalische Interpretation des Parameters N_0 wird in Abschnitt 4.4 gegeben. Klar ist schon jetzt: Wenn der Parameter $N_0 \ll N$ ist, dann ist es nicht möglich die Täler der PEL über die Beobachtung der Täler in der Zeitreihe der Energie der Minima zu untersuchen.

In Abbildung 4.3 ist $\log_{10}(P_{\text{valley}})$ gezeigt für verschiedene Systemgrößen und Temperaturen.

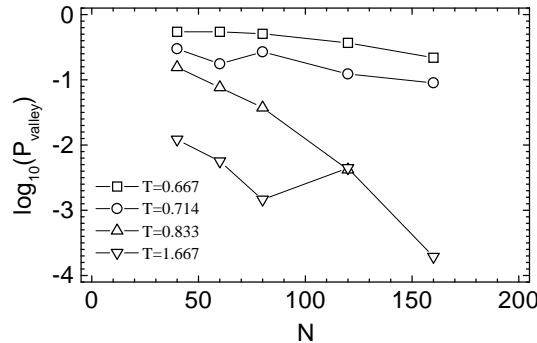


Abbildung 4.3: Logarithmus der Aufenthaltswahrscheinlichkeit in einem Tal der Zeitreihe $\log_{10}(P_{\text{valley}})$ aufgetragen gegen die Systemgrößen N für verschiedenen Temperaturen.

Die drei niedrigsten Temperaturen zeigen den erwarteten exponentiellen Abfall der Wahrscheinlichkeit P_{valley} , das System in einem Tal der Zeitreihe zu finden. Der Parameter N_0 ist deutlich von der Temperatur abhängig:

$$N_0(T = 0.667) \approx 120$$

$$N_0(T = 0.714) \approx 60$$

$$N_0(T = 0.833) \approx 20.$$

Erwartungsgemäß zeigt die höchste Temperatur keinen exponentiellen Abfall der Wahrscheinlichkeit P_{valley} . Diese Temperatur ist so hoch, dass, wie aus Kapitel 3 bekannt, die Minima und ihre unmittelbare Umgebung aufgrund globaler anharmonischer Effekte kaum mehr Einfluss auf das Verhalten des Systems nehmen. Damit verlieren auch die aus der Zeitreihe der Minima gewonnenen Täler ihren Sinn.

Das gefundene Skalierungsverhalten der Täler der Zeitreihe zeigt, dass die benutzte Definition des Tals in der Zeitreihe zu einem physikalisch sinnvollen Skalierungsverhalten mit der Systemgröße N führt in einem Temperaturbereich, in dem globale anharmonische Effekte keine Rolle spielen.

4.3 Mobilität und Täler

Die übrigen Abschnitte des Kapitels sind der Frage nach dem Einfluss der Existenz der Täler auf die Vielteilchen–Ortsraumdynamik gewidmet. Qualitativ sollte der Aufenthalt in einem Tal nur wenig zu einer Relaxation des Systems im Ortsraum beitragen.

Um diesen Punkt zu prüfen wird die in Abschnitt 3.7 eingeführte Mobilität

$$\mu(t) = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N (\vec{r}_i(t + \tau_\alpha/2) - \vec{r}_i(t - \tau_\alpha/2))^2.$$

betrachtet. Die Mobilität $\mu(t)$ beschreibt die mittlere Beweglichkeit eines Teilchens zur Zeit t auf der Zeitskala der α -Relaxationszeit.

In Abbildung 4.4 ist die Zeitreihe $\mu(t)$ der Mobilität gemeinsam mit der Zeitreihe $\tilde{\epsilon}(t)$ der effektiven Energie der Täler aus Abbildung 4.2 für die Systemgröße $N = 120$ bei der Temperatur $T = 0.667$ zu sehen.

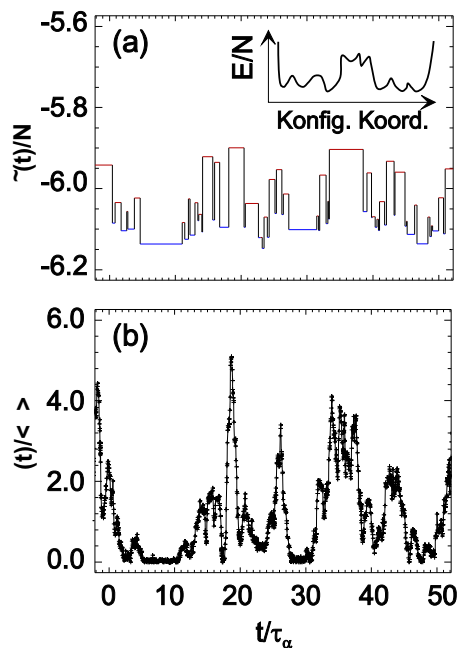


Abbildung 4.4: (a) Zeitreihe der effektiven Energie $\tilde{\epsilon}(t)$ der Täler aus Abbildung 4.2 und (b) der Mobilität $\mu(t)$ für die Systemgröße $N = 120$ bei der Temperatur $T = 0.667$. Weiterhin zu sehen ist in (a) ein Inset mit einer schematischen Darstellung der PEL entlang einer Konfigurationskoordinate die durch die potentielle Energie E/N parametrisiert ist. Es enthält zwei Täler und einen Übergangsbereich. Die Täler in der PEL sind verantwortlich für die langen Zeitabschnitte während derer das System nur zwischen einer kleinen Zahl von Minima hin- und herspringt; dies ist in der Zeitreihe der Energie der Minima $\epsilon(t)$ in Abbildung 4.1(b) gut zu sehen.

Ein Vergleich der Mobilität mit dem zugehörigen Aufenthaltsort in der PEL zeigt die erwartete Beziehung. Eine Quantifizierung soll mittels der Berechnung der mittleren Mobilität $\langle \mu \rangle_T(\epsilon)$ bei gegebener Energie ϵ des zugehörigen Minimums geschehen. Dabei werden bei der Temperatur $T = 0.667$ die beiden Fälle Aufenthalt im Tal und Aufenthalt im Übergangsbereich getrennt betrachtet. In beiden Fällen wird gefordert, dass sich das System während des gesamten Intervalls

der Länge τ_α zur Messung der Mobilität μ in einem Tal oder einem Übergangsbereich befindet. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in Abbildung 4.5 gezeigt.

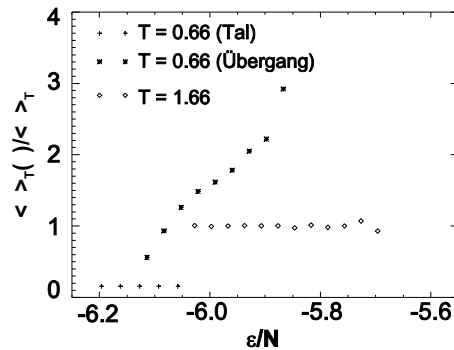


Abbildung 4.5: Abhängigkeit der Mobilität $\langle \mu \rangle_T(\epsilon)$ von der Energie ϵ des zugehörigen Minimums für die beiden Temperaturen $T = 0.667$ und $T = 1.667$; die Mobilität wurde jeweils auf die mittlere Mobilität bei dieser Temperatur normiert. Bei der Temperatur $T = 0.667$ werden die beiden Fälle Aufenthalt im Tal und Aufenthalt im Übergangsbereich getrennt betrachtet. In beiden Fällen wird gefordert, dass sich das System während des gesamten Intervalls der Länge τ_α zur Messung der Mobilität μ in einem Tal oder einem Übergangsbereich befindet.

Es ist klar zu sehen, wie die Existenz der Täler die Einteilchen–Dynamik dramatisch verlangsamt und damit letztlich zum limitierenden Schritt bei der vollständigen Relaxation des Systems wird. Während des Aufenthalts in einem Tal bewegt sich das System unabhängig von der Energie des zugehörigen Minimums kaum und korrespondiert damit zu einem langlebigen metastabilen Zustand. Im Gegensatz dazu hängt die Mobilität in den Übergangsbereichen stark von der Energie des zugehörigen Minimums ab und ist am größten für hohe Energien.⁴ Wie aus Kapitel 3 bekannt, sorgen bei der Temperatur $T = 1.667$ globale anharmonische Effekte dafür, dass die Minima und ihre unmittelbare Umgebung das Verhalten des Systems nicht mehr dominieren. Damit ist zu erwarten, dass die Dynamik bei dieser Temperatur unabhängig ist von den Minima der PEL. Dies zeigt sich in Abbildung 4.5 durch das völlige Fehlen einer Korrelation zwischen der Mobilität und der Energie des zugehörigen Minimums.

4.4 Dynamische Heterogenität und Täler

Bei den meisten unterkühlten Flüssigkeiten ist die strukturelle Relaxation, die α -Relaxation, gekennzeichnet durch einen nichtexponentiellen Zerfall der Korrelationsfunktionen (Debenedetti, 1997). Zahlreiche Experimente⁵ und Simulationen⁶ haben gezeigt, dass die Nichtexponentialität mit einer Verteilung der Mobilitäten im System, also mit der dynamischen Heterogenität des Systems, zusammenhängt.

Die hier erzielten Ergebnisse helfen den Ursprung der dynamischen Heterogenität zu klären. Die im letzten Abschnitt gefundene Korrelation zwischen der Mobilität und der Energie des zugehörigen Minimums zeigt, dass verschiedene Mobilitäten verschiedenen Bereichen der PEL zugeordnet werden können.

Wie die Existenz dieser verschiedenen Bereiche der PEL, die schon für die Verteilung der Mobilitäten verantwortlich sind, zur Nichtexponentialität der intermediären inkohärenten Streufunkti-

⁴Dieses Ergebnis passt zur Beobachtung höherer Potentialbarrieren bei tiefliegenden Minima in (Sastry et al., 1998).

⁵Experimente zur Nichtexponentialität und dynamischen Heterogenität sind zum Beispiel zu finden in (Schmidt-Rohr und Spiess, 1991), (Cicerone und Ediger, 1995) und (Schiener et al., 1996).

⁶Simulationen zur Nichtexponentialität und dynamischen Heterogenität sind zum Beispiel zu finden in (Heuer und Okun, 1997), (Donati et al., 1998) und (Doliwa und Heuer, 1998).

on führen, soll mit der Funktion

$$S(q, t_0, t) := \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N \cos(\vec{q} \cdot (\vec{r}_i(t + t_0) - \vec{r}_i(t_0))).$$

geklärt werden. Die Funktion $S(q_{\max}, t_0, t)$ beschreibt die Relaxation des Systems ab dem Bezugszeitpunkt t_0 . Die intermediäre inkohärente Streufunktion ist durch eine Mittelung der Funktionen $S(q_{\max}, t_0, t)$ über die verschiedenen Bezugszeitpunkte t_0 gegeben:

$$S(q, t) = \frac{1}{n} \cdot \sum_{t_0} S(q, t_0, t).$$

In Abbildung 4.6 sind vier Realisierungen der Funktion $S(q_{\max}, t_0, t)$ gemeinsam mit der intermediären inkohärenten Streufunktion $S(q_{\max}, t)$ für die A -Teilchen der Systemgröße $N = 120$ bei der Temperatur $T = 0.667$ dargestellt.

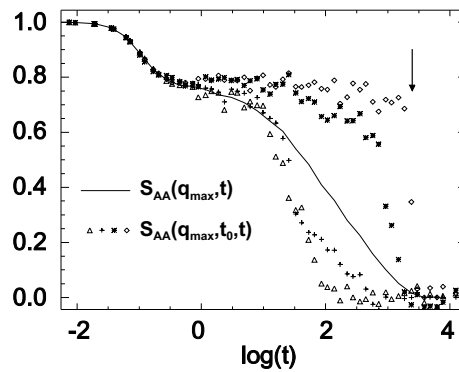


Abbildung 4.6: Die intermediäre inkohärente Streufunktion $S_{AA}(q_{\max}, t)$ für die Systemgröße $N = 120$ bei der Temperatur $T = 0.667$ ist durch eine durchgezogene Linie dargestellt und die Funktion $S_{AA}(q_{\max}, t_0, t)$ für verschiedene Bezugszeiten t_0 durch die verschiedenen Symbole. Im Falle der sehr langsamen Relaxation war das System zum Bezugszeitpunkt t_0 am Beginn eines sehr langen Tals und bei der sehr schnellen Relaxation am Beginn eines langen Übergangsbereichs. Es ist offensichtlich, wie die Nichtexponentialität der intermediären inkohärenten Streufunktion $S_{AA}(q_{\max}, t)$ sich aus der Superposition der Funktionen $S_{AA}(q_{\max}, t_0, t)$ mit verschiedenen Zerfallszeiten ergibt. Der Pfeil markiert den Zeitpunkt, an dem das System bei der sehr langsamen Relaxation das zu Beginn der Messung t_0 betretene Tal wieder verlässt.

Im Falle der sehr langsamen Relaxation war das System zum Bezugszeitpunkt t_0 am Beginn eines sehr langen Tals. Wie durch den Pfeil in der Abbildung markiert, findet die völlige Relaxation des Systems in diesem Fall erst nach Verlassen des Tals statt. Im Falle der sehr schnellen Relaxation war das System zum Bezugszeitpunkt t_0 am Beginn eines langen Übergangsbereichs. Die Zeitskala der Relaxation der Funktion $S_{AA}(q_{\max}, t_0, t)$ hängt also stark vom Aufenthaltsort auf der PEL ab. So resultiert aus der Mittelung der Funktionen $S_{AA}(q_{\max}, t_0, t)$ mit den verschiedenen Relaxationszeiten die starke Nichtexponentialität der intermediären inkohärenten Streufunktion $S_{AA}(q_{\max}, t)$. Damit ist die Struktur der PEL zumindest für einen Teil der Komplexität der Einteilchen-Dynamik verantwortlich. Zu bemerken ist, dass der Zerfall auf das Plateau, also der Käfig-Effekt, unabhängig vom Aufenthaltsort auf der PEL ist.

Nach Abschnitt 4.2 ist die Wahrscheinlichkeit $P_{\text{valley}}(N)$, ein System der Größe N in einem Tal in der Zeitreihe zu finden, gegeben durch:

$$P_{\text{valley}}(N) = \exp\left(-\frac{N}{N_0}\right).$$

Ist der Parameter $N_0 \ll N$, dann ist es nicht möglich die Täler der PEL und damit die dynamische Heterogenität über die Beobachtung der Täler in der Zeitreihe der Energie der Minima

zu untersuchen.⁷ Der Parameter N_0 hängt eng zusammen mit dem Korrelationsvolumen des Systems und damit mit der Längenskala der dynamischen Heterogenität. Das Korrelationsvolumen wächst gemäß Abschnitt 4.2 mit sinkender Temperatur in Übereinstimmung mit (Johnson et al., 1998). Zu unterscheiden ist das Korrelationsvolumen von dem Volumen, das die Teilchen enthält, die sich signifikant bei einem Übergang zwischen aufeinanderfolgenden Minima bewegen. Dieses Volumen ist sehr viel kleiner und zeigt die entgegengesetzte Temperaturabhängigkeit.

4.5 Physikalisches Bild

Die PEL des untersuchten Modellsystems zeigt neben den Minima ein weiteres Strukturelement. Vornehmlich niederenergetische Minima bilden Täler. Die übrigen Minima liegen in sogenannten Übergangsbereichen.

In dem Temperaturbereich bis etwa $2 \cdot T_c$, in dem gemäß Kapitel 3 globale anharmonische Effekte keine Rolle spielen, ist das System für lange Zeiten in diesen Tälern gefangen. Der Aufenthalt in einem Tal trägt nur wenig zur Relaxation des Systems im Ortsraum bei; die mittlere Einteilchen-Mobilität in einem Tal ist minimal. Täler der PEL erscheinen damit im Ortsraum als langlebige metastabile Zustände. In diesem Temperaturbereich wird die Flucht aus einem Tal zum zeitbestimmenden Faktor für die strukturelle Relaxation. Dies zeigt die Bedeutung der Täler, der langlebigen metastabilen Zustände, bei tiefen Temperaturen für die komplexe Ortsraumdynamik des Systems, die sich zum Beispiel in der nichtexponentiellen Relaxation von Korrelationsfunktionen, den dynamischen Heterogenitäten und der nicht-Arrhenius-förmigen Temperaturabhängigkeit der α Relaxationszeit widerspiegeln.

Ab einer Temperatur von etwa $2 \cdot T_c$ beginnen globale anharmonische Effekte die Dynamik zu dominieren. Diese globalen anharmonischen Effekte signalisieren, dass sich das System nun häufiger in der Nachbarschaft von Satteln aufhält. Die Minima und damit die Täler verlieren ihre Relevanz für die Beschreibung der Dynamik.

⁷Die dynamische Heterogenität eines großen Systems kann wie in (Heuer et al., 1995) und (Heuer und Okun, 1997) mittels 3- und 4-Zeiten-Korrelationsfunktionen analysiert werden .

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde ein Glasbildner vom Lennard–Jones–Typ mittels einer detaillierten Analyse seiner potentiellen Energielandschaft (PEL) untersucht.

Um die über die PEL in der Simulation zugänglichen Informationen zu optimieren, ist die Untersuchung kleiner Systeme notwendig. In der inkohärenten intermediären Streufunktion, der α –Relaxationszeit und der Paarkorrelationsfunktion zeigte sich eine gemeinsame kritische Systemgröße $N = 60$ ab der keine ausgeprägten Finite–Size–Effekte auftreten. Im Zentrum der Betrachtungen standen die Systemgrößen $N = 60$ und $N = 120$.

Bei hinreichend tiefen Temperaturen ist allein die Kenntnis der effektiven Dichte $G_{\text{eff}}(\epsilon)$ der Energie der Minima notwendig, um das Konfigurationsintegral und damit thermodynamische Größen des Systems zu berechnen. Aus den Zeitreihen $\epsilon(t)$ der Energie der Minima zu verschiedenen Temperaturen konnte die effektive Dichte $G_{\text{eff}}(\epsilon)$ der Energie der Minima bis auf eine multiplikative Konstante bestimmt werden. Interessant ist der hohe Grad an Gaußizität der effektiven Dichte $G_{\text{eff}}(\epsilon)$, der schon bei der Systemgröße $N = 60$ erreicht wird. Eine Analyse der effektiven Dichte zeigte, dass dieser hohe Grad an Gaußizität der effektiven Dichte $G_{\text{eff}}(\epsilon)$ nicht allein das Ergebnis des Zentralen Grenzwertsatzes ist, sondern auch wichtige Informationen über die Eigenschaften des Glasbildners auf lokaler Ebene enthält. Ein realistisches Modell für den hier untersuchten Glasbildner muss schon auf lokaler Längenskala einen kleinen nicht–Gaußschen Parameter für die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Energie der Minima liefern; eine Beschreibung mittels einer bimodalen Verteilung auf lokaler Längenskala beispielsweise ist nicht möglich.

Analog zur Berechnung der Kauzmann–Temperatur für das Random–Energy–Modell wurde die Kauzmann–Temperatur für das hier untersuchte System aus einer Analyse der Dichte $G(\epsilon)$ der Energie der Minima abgeschätzt zu $T_K = 0.35 \pm 0.05$. Damit liegt die Kauzmann–Temperatur nahe bei den Vogel–Fulcher–Temperaturen für die A – und B –Teilchen und deutlich unterhalb der kritischen Temperatur $T_c = 0,57$ der Modenkopplungstheorie.

In der Einleitung wurden zwei Fragenkomplexe aufgeworfen, nämlich zur Relevanz und zur Topologie der PEL. Die Ergebnisse zu diesen werden im Folgenden dargestellt.

(1) Relevanz der PEL:

Können die dynamischen und thermodynamischen Eigenschaften des Glasbildners allein auf der Basis der Minima und einer harmonischen Approximation der unmittelbaren Umgebung der Minima beschrieben werden? Wann und wie nehmen anharmonische Effekte Einfluss auf diese Eigenschaften?

Allgemein lässt sich das Konfigurationsintegral wie folgt berechnen:

$$Z(T) = (k_B \cdot T)^{(3 \cdot N - 3)/2} \cdot \int d\epsilon \cdot z^{\text{anh}}(\epsilon, T) \cdot G_{\text{eff}}(\epsilon) \cdot \exp(-\beta \cdot \epsilon),$$

wobei der Term $z^{\text{anh}}(\epsilon, T)$ zur Berücksichtigung anharmonischer Beiträge dient. Bei hinreichend tiefen Temperaturen ist allein die Kenntnis der effektiven Dichte $G_{\text{eff}}(\epsilon)$ notwendig um das Konfigurationsintegral zu berechnen. Darüber hinaus ist an dieser Darstellung die Möglichkeit interessant, eindeutig anharmonische Beiträge in einer thermodynamischen Größe zu identifizieren. Dazu wurden zum einen thermodynamische Größen unmittelbar in der MD–Simulation gemessen. Zum anderen wurden die thermodynamischen Größen in harmonischer Approximation,

$z^{\text{anh}}(\epsilon, T) = 1$, berechnet. Abweichungen zwischen den beiden Ergebnissen hängen eindeutig mit anharmonischen Beiträgen zusammen. Untersucht wurden anharmonische Effekte bei der effektiven Dichte, der spezifischen Wärme und dem Erwartungswert des Logarithmus des harmonischen Phasenraumvolumens.

Um die gefundenen anharmonischen Effekte besser zu verstehen, wurde ein einfaches ein-dimensionales anharmonisches Modellpotential betrachtet. Das anharmonische Modellpotential ist charakterisiert durch eine lokale und eine globale Anharmonizität. Die lokale Anharmonizität nimmt Einfluss auf die unmittelbare Umgebung des Minimums, während die globale Anharmonizität an den Grenzen des Attraktionsbassins — den Satteln — dominiert. Das einfache ein-dimensionale anharmonische Modellpotential reproduzierte qualitativ alle in den Simulationen beobachteten anharmonischen Effekte. Insbesondere zeigt sich, dass niederenergetische Minima einen größeren anharmonischen Beitrag haben als hochenergetische Minima und deshalb der Mittelwert der Energie der Minima bei hohen Temperaturen konstant ist (Sastry et al., 1998), obwohl die Dichte der Energie der Minima einer Gaußverteilung folgt.

Basierend auf diesen Ergebnissen und vorangegangenen Arbeiten über die PEL lässt sich das folgende Szenario entwerfen: Bei tiefen Temperaturen befindet sich das System überwiegend in der unmittelbaren Umgebung eines Minimums und die Dynamik kann in lokale Vibrationen in einem Minimum und Sprungprozesse zwischen Minima zerlegt werden. Bei steigender Temperatur wird etwa bei der kritischen Temperatur T_c ein Punkt erreicht, ab dem lokale anharmonische Effekte Einfluss nehmen. Bei einer Temperatur von etwa $2 \cdot T_c$ beginnen globale anharmonische Effekte das Verhalten des Systems zu dominieren; die Minima und ihre unmittelbare Umgebung verlieren ihre Relevanz.

(2) Topologie der PEL:

Welche topologischen Eigenschaften hat die PEL des untersuchten Glasbildners und wie bestimmen diese die Relaxationsdynamik?

Die Minima bestimmen die lokale Struktur der PEL. Doch neben den Minima finden sich auch nichtlokale topologische Elemente. Vornehmlich niederenergetische Minima bilden Täler in der PEL.

In dem Temperaturbereich bis etwa $2 \cdot T_c$, in dem gemäß den Untersuchungen zur Relevanz der PEL globale anharmonische Effekte keine Rolle spielen, ist das System für lange Zeiten in diesen Tälern gefangen. Täler der PEL erscheinen im Ortsraum als langlebige metastabile Zustände. Die Existenz der Täler verlangsamt die Einteilchen-Dynamik dramatisch und wird letztlich zum limitierenden Schritt bei der vollständigen Relaxation des Systems. Dies zeigt die Bedeutung der Täler, der langlebigen metastabilen Zustände, bei tiefen Temperaturen für die komplexe Ortsraumdynamik des Systems, die sich zum Beispiel in der nichtexponentiellen Relaxation von Korrelationsfunktionen oder den dynamischen Heterogenitäten widerspiegeln. Wie bereits oben erwähnt verlieren oberhalb von $2 \cdot T_c$ die Minima und damit die Täler ihre Relevanz für die Beschreibung der Dynamik.

Ausblick

Die Existenz der Täler und der beobachtete Einfluss dieser auf die Dynamik wirft viele interessante Fragen auf: Kann die Dynamik des Systems auf Sprungprozesse zwischen Tälern reduziert werden und welcher Natur sind diese Sprungprozesse? Ist die Dynamik zwischen Tälern auch oberhalb von T_c aktiviert? Lässt sich zum Beispiel die Diffusionskonstante quantitativ durch diese Sprungprozesse darstellen? Einblicke in diese Fragenkomplexe geben die nach Beendigung dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen von B. Doliwa.

Anhang A

Gaußsche Dichte der Minima

Die Gauß-Funktion als Dichte der Energie der Minima ϵ spielt in dieser Arbeit eine wichtige Rolle. Um den Text schlank zu gestalten, werden in diesem Anhang für ein monoatomares System mit Gaußscher Dichte $G(\epsilon)$ der Energie der Minima ϵ einige Ergebnisse zusammengestellt.

Die Gaußsche Wahrscheinlichkeitsdichte der Energie der Minima ist gegeben durch

$$p(\epsilon) = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot \sigma^2}} \cdot \exp\left(-\frac{(\epsilon - \epsilon_{\max})^2}{2 \cdot \sigma^2}\right)$$

und hat den Erwartungswert

$$\langle \epsilon \rangle_p = \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \cdot \epsilon \cdot p(\epsilon) = \epsilon_{\max}$$

und die Varianz

$$\text{Var}_p(\epsilon) = \sigma^2.$$

Darüber hinaus wird das anzahl-gewichtete mittlere harmonische Phasenraumvolumen zur Vereinfachung der Rechnungen als energieunabhängig betrachtet und beschrieben durch ein typisches Minimum:

$$y^{\text{harm}}(\epsilon) = \prod_{k=1}^{3 \cdot N - 3} \left(\frac{2 \cdot \pi}{\nu_k} \right)^{1/2} =: y,$$

wobei die ν_k die $3 \cdot N - 3$ positiven Eigenwerte der Hesseschen Matrix der potentiellen Energie sind, berechnet für die Konfiguration dieses typischen Minimums.

Das Konfigurationsintegral des Systems lässt sich in harmonischer Approximation mittels quadratischer Ergänzung einfach auswerten:

$$\begin{aligned} Z(T) &\stackrel{(3.4)}{=} (k_B \cdot T)^{(3 \cdot N - 3)/2} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \cdot y^{\text{harm}}(\epsilon) \cdot \underbrace{G(\epsilon)}_{= \mathcal{N} \cdot p(\epsilon)} \cdot \exp(-\beta \cdot \epsilon) \\ &= (k_B \cdot T)^{(3 \cdot N - 3)/2} \cdot y \cdot \mathcal{N} \cdot \frac{1}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot \sigma^2}} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \cdot \exp(-\beta \cdot \epsilon) \cdot \exp\left(-\frac{(\epsilon - \epsilon_{\max})^2}{2 \cdot \sigma^2}\right) \\ &= (k_B \cdot T)^{(3 \cdot N - 3)/2} \cdot y \cdot \mathcal{N} \cdot \exp(-\beta \cdot \epsilon_{\max}) \cdot \exp\left(\frac{1}{2} \cdot \beta^2 \cdot \sigma^2\right) \\ &\quad \cdot \frac{1}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot \sigma^2}} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \cdot \exp\left(-\frac{(\epsilon - (\epsilon_{\max} - \beta \cdot \sigma^2))^2}{2 \cdot \sigma^2}\right) \\ &= (k_B \cdot T)^{(3 \cdot N - 3)/2} \cdot y \cdot \mathcal{N} \cdot \exp\left(-\beta \cdot \left(\epsilon_{\max} - \frac{1}{2} \cdot \beta \cdot \sigma^2\right)\right). \end{aligned}$$

Damit folgt für den Anteil der Freien Energie aus der potentiellen Energie¹

$$\begin{aligned}
 F^E(T) &= -k_B \cdot T \cdot \ln(Z(T)/N!) \\
 &= -k_B \cdot T \cdot \ln\left((k_B \cdot T)^{(3 \cdot N - 3)/2} \cdot y\right) - k_B \cdot T \cdot \ln(N/N!) + \epsilon_{\max} - \frac{\sigma^2}{2 \cdot k_B \cdot T} \\
 &\stackrel{(3.8)}{=} -k_B \cdot T \cdot \ln\left((k_B \cdot T)^{(3 \cdot N - 3)/2} \cdot y\right) - k_B \cdot T \cdot \alpha \cdot N + \epsilon_{\max} - \frac{\sigma^2}{2 \cdot k_B \cdot T},
 \end{aligned}$$

den Anteil der Entropie aus der potentiellen Energie

$$\begin{aligned}
 S^E(T) &= -\frac{\partial F^E(T)}{\partial T} \\
 &= k_B \cdot \left(\frac{3 \cdot N - 3}{2} + \ln\left((k_B \cdot T)^{(3 \cdot N - 3)/2} \cdot y\right)\right) \\
 &\quad + k_B \cdot \alpha \cdot N - \frac{\sigma^2}{2 \cdot k_B \cdot T^2} \\
 &= \underbrace{\frac{k_B}{2} \cdot \sum_{k=1}^{3 \cdot N - 3} \left(1 - \ln\left(\frac{\nu_k}{2 \cdot \pi \cdot k_B \cdot T}\right)\right)}_{=: S^{E, \text{harm}}(T)} \\
 &\quad + \underbrace{k_B \cdot \alpha \cdot N - \frac{\sigma^2}{2 \cdot k_B \cdot T^2}}_{=: S^C(T)} \tag{A.1}
 \end{aligned}$$

und den Anteil der spezifischen Wärme aus der potentiellen Energie

$$\begin{aligned}
 C^E(T) &= T \cdot \frac{\partial S^E(T)}{\partial T} \\
 &= \frac{3 \cdot N - 3}{2} \cdot k_B + \frac{\sigma^2}{k_B \cdot T^2} \\
 &= \underbrace{\frac{3 \cdot N}{2} \cdot k_B \cdot \left(1 - \frac{1}{N}\right)}_{=: C^{E, \text{harm}}(T)} + \underbrace{\frac{\sigma^2}{k_B \cdot T^2}}_{=: C^C(T)}. \tag{A.2}
 \end{aligned}$$

Der Anteil der Entropie und der spezifischen Wärme aus der potentiellen Energie setzt sich jeweils zusammen den Beiträgen $S^{E, \text{harm}}$ und $C^{E, \text{harm}}$ der harmonischen Vibrationen um die Minima und den Konfigurationsbeiträgen S^C und C^C , die herrühren von der Verteilung der Energie der Minima.

Für die Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(\epsilon, T)$ ein Minimum der Energie ϵ bei der Temperatur T zu finden, ergibt sich eine Gauß-Funktion

$$\begin{aligned}
 P(\epsilon, T) &= \frac{\exp(-\beta \cdot \epsilon) \cdot G(\epsilon)}{Z(T)} \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot \sigma^2}} \cdot \exp\left(-\frac{(\epsilon - (\epsilon_{\max} - \beta \cdot \sigma^2))^2}{2 \cdot \sigma^2}\right)
 \end{aligned}$$

mit einem im Vergleich zur Wahrscheinlichkeitsverteilung $p(\epsilon)$ der Energie der Minima verschobenen Erwartungswert

$$\langle \epsilon \rangle_T = \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \cdot \epsilon \cdot P(\epsilon, T) = \epsilon_{\max} - \beta \cdot \sigma^2 \tag{A.3}$$

¹Der Faktor $N!$ in der kanonischen Zustandssumme (1.13) wird dem Anteil der Freien Energie aus der potentiellen Energie zugeordnet. In diesem Fall ist nicht nur die Gesamtentropie sondern auch der Anteil der Entropie aus der kinetischen und der potentiellen Energie jeweils extensiv.

aber gleicher Varianz

$$\sigma_P^2(T) = \text{Var}_T(\epsilon) = \langle \epsilon^2 \rangle_T - \langle \epsilon \rangle_T^2 = \sigma^2. \quad (\text{A.4})$$

Anhang B

Berechnung der spezifischen Wärme im isokinetischen Ensemble

Die spezifische Wärme bei konstantem Volumen C kann im isokinetischen Ensemble ähnlich wie im kanonischen Ensemble¹ durch in einer Simulation einfach zugängliche Mittelwerte ausgedrückt werden.

Die spezifische Wärme bei konstantem Volumen C ist definiert durch die Änderung der inneren Energie U mit der Temperatur T bei konstantem Volumen:

$$C(T) := \frac{\partial U}{\partial T}.$$

Die innere Energie U ist gegeben als Mittelwert² der Gesamtenergie des Systems:

$$U := \langle H(\{\vec{p}_i\}, \{\vec{r}_i\}) \rangle_{IK} = \langle K(\{\vec{p}_i\}) \rangle_{IK} + \langle E(\{\vec{r}_i\}) \rangle_{IK}.$$

Damit lässt sich die Berechnung der spezifischen Wärme bei konstantem Volumen C zerlegen in die Berechnung der Temperaturableitungen des Mittelwertes der kinetischen Energie $K(\{\vec{p}_i\})$ und der potentiellen Energie $E(\{\vec{r}_i\})$:

$$C(T) = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial \langle H(\{\vec{p}_i\}, \{\vec{r}_i\}) \rangle_{IK}}{\partial T} = \frac{\partial \langle K(\{\vec{p}_i\}) \rangle_{IK}}{\partial T} + \frac{\partial \langle E(\{\vec{r}_i\}) \rangle_{IK}}{\partial T}.$$

Diese vier Schritte sind problemlos und werden im folgenden kommentarlos angegeben. Es ergibt

¹Im kanonischen Ensemble ist die spezifische Wärme bei konstantem Volumen proportional zur Fluktuation der Gesamtenergie des Systems.

²Im isokinetischen Ensemble wird der Mittelwert einer Observablen \mathcal{A} mittels der isokinetischen Verteilungsfunktion $f_{IK}(\{\vec{p}_i\}, \{\vec{r}_i\})$ (siehe Abschnitt 1.2) berechnet:

$$\langle \mathcal{A} \rangle_{IK} := \int \prod_j d\vec{r}_j \cdot \prod_{j'} d\vec{p}_{j'} \cdot \mathcal{A} \cdot f_{IK}(\{\vec{p}_i\}, \{\vec{r}_i\}).$$

sich für den kinetischen Anteil

$$\begin{aligned}
\langle K(\{\vec{p}_i\}) \rangle_{IK} &= \int \prod_j d\vec{r}_j \cdot \prod_{j'} d\vec{p}_{j'} \cdot K(\{\vec{p}_i\}) \cdot f_{IK}(\{\vec{p}_i\}, \{\vec{r}_i\}), \\
&= \frac{\int \prod_j d\vec{p}_j \cdot \left(\sum_i \frac{p_i^2}{2 \cdot m} \right) \cdot \delta\left(\sum_i \frac{p_i^2}{2 \cdot m} - K_0 \right)}{\int \prod_j d\vec{p}_j \cdot \delta\left(\sum_i \frac{p_i^2}{2 \cdot m} - K_0 \right)} \\
&\stackrel{\vec{\pi}_i = \vec{p}_i / \sqrt{2 \cdot m}}{=} \frac{(2 \cdot m)^{\frac{3 \cdot N}{2}} \cdot \int \prod_j d\vec{\pi}_j \cdot \left(\sum_i \pi_i^2 \right) \cdot \delta\left(\sum_i \pi_i^2 - K_0 \right)}{(2 \cdot m)^{\frac{3 \cdot N}{2}} \cdot \int \prod_j d\vec{\pi}_j \cdot \delta\left(\sum_i \pi_i^2 - K_0 \right)} \\
&\stackrel{\text{Kugelkoord.}}{=} \frac{\Omega(3 \cdot N) \cdot \int dR_\pi \cdot (R_\pi)^{3 \cdot N - 1} \cdot (R_\pi)^2 \cdot \delta(R_\pi^2 - K_0)}{\Omega(3 \cdot N) \cdot \int dR_\pi \cdot (R_\pi)^{3 \cdot N - 1} \cdot \delta(R_\pi^2 - K_0)} \\
&= K_0 = \frac{N_f}{2} \cdot k_B \cdot T \\
\frac{\partial \langle K(\{\vec{p}_i\}) \rangle_{IK}}{\partial T} &= \frac{N_f}{2} \cdot k_B
\end{aligned}$$

und für den potentiellen Anteil

$$\begin{aligned}
\langle E(\{\vec{r}_i\}) \rangle_{IK} &= \int \prod_j d\vec{r}_j \cdot \prod_{j'} d\vec{p}_{j'} \cdot E(\{\vec{r}_i\}) \cdot f_{IK}(\{\vec{p}_i\}, \{\vec{r}_i\}), \\
&= \frac{\int \prod_j d\vec{r}_j \cdot E(\{\vec{r}_i\}) \cdot \exp(-\beta \cdot E(\{\vec{r}_i\}))}{\int \prod_j d\vec{r}_j \cdot \exp(-\beta \cdot E(\{\vec{r}_i\}))} \\
&= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(\underbrace{\int \prod_j d\vec{r}_j \cdot \exp(-\beta \cdot E(\{\vec{r}_i\}))}_{=: Z} \right) \\
\frac{\partial \langle E(\{\vec{r}_i\}) \rangle_{IK}}{\partial T} &= \frac{\partial}{\partial T} \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \right) = \frac{1}{k_B \cdot T^2} \cdot \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \cdot \ln Z \\
&= \frac{1}{k_B \cdot T^2} \cdot \left(\frac{1}{Z} \cdot \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} Z - \left(\frac{1}{Z} \cdot \frac{\partial}{\partial \beta} Z \right)^2 \right) \\
&= \frac{1}{k_B \cdot T^2} \cdot \left(\langle E^2(\{\vec{r}_i\}) \rangle_{IK} - \left(\langle E(\{\vec{r}_i\}) \rangle_{IK} \right)^2 \right).
\end{aligned}$$

Zusammenfassung

Das Endergebnis zeigt, dass sich die spezifische Wärme bei konstantem Volumen im isokinetischen Ensemble ergibt aus den Fluktuationen der potentiellen Energie und einer additiven Konstanten:

$$C(T) = \frac{N_f}{2} \cdot k_B + \frac{1}{k_B \cdot T^2} \cdot \left(\langle E^2(\{\vec{r}_i\}) \rangle_{IK} - \left(\langle E(\{\vec{r}_i\}) \rangle_{IK} \right)^2 \right).$$

Anhang C

Spezifische Wärme eines eindimensionalen Systems mit anharmonischem Modellpotential

In diesem Anhang soll das Konfigurationsintegral des eindimensionalen anharmonischen Modellpotentials

$$V(x) = \frac{1}{2} \cdot a \cdot x^2 - \frac{1}{4} \cdot b_1 \cdot x^4 - \frac{1}{6} \cdot b_2 \cdot x^6, \quad a, b_1, b_2 > 0$$

und die spezifische Wärme des Systems in der Hoch- und Tieftemperatur-Näherung berechnet werden.

Das anharmonische Modellpotential hat sein Minimum bei $x = 0$ und Maxima bei $\pm x_c$. Sein Attraktionsbassins ist das Intervall $[-x_c, x_c]$. Das anharmonische Modellpotential ist in Abbildung 3.13 dargestellt.

Im anharmonischen Modellpotential $V(x)$ ist a die harmonische Kraftkonstante. Die anharmonischen Beiträge werden von den beiden Koeffizienten b_1 und b_2 repräsentiert. Während b_1 die lokale Anharmonizität am Minimum $x = 0$ widerspiegelt, wird durch b_2 die Gesamtanharmonizität des Minimums bestimmt. Es wird angenommen, dass bei den Grenzen des Attraktionsbassins $\pm x_c$ der Term proportional zu b_2 eine größere Relevanz hat als der Term proportional zu b_1 . Es soll also gelten:

$$\mathcal{O}(a) \approx \mathcal{O}(b_2) > \mathcal{O}(b_1). \quad (\text{C.1})$$

Unter dieser Annahme gilt für die Lage der Maxima

$$x_c^2 \stackrel{(\text{C.1})}{\approx} \sqrt{\frac{a}{b_2}}.$$

und für den Potentialunterschied zwischen Maximum und Minimum

$$V(x_c) \stackrel{(\text{C.1})}{\approx} \frac{a^{3/2}}{3 \cdot b_2^{1/2}} = \frac{a \cdot x_c^2}{3} =: V_c. \quad (\text{C.2})$$

Der Potentialunterschied zwischen Maximum und Minimum entspricht einer Potentialbarriere oder einem Sattel in der PEL.

Bei der Hochtemperatur- und Tieftemperatur-Näherung zur Berechnung des Konfigurationsintegrals ist jeweils eine geeignete Entwicklung von $\exp(-\beta \cdot V(x))$ für das Attraktionsbassins $[-x_c, x_c]$ durchzuführen. Die Funktion $\exp(-\beta \cdot V(x))$ hat die Form einer Glockenkurve. Sie hat im Attraktionsbassins $[-x_c, x_c]$ ein Maximum bei $x = 0$ mit dem Wert $\exp(-\beta \cdot V(0)) = 1$ und zwei Minima an den Rändern $\pm x_c$ mit dem Wert $\exp(-\beta \cdot V(x_c)) \leq 1$.

70 Spezifische Wärme eines eindimensionalen Systems mit anharmonischem Modellpotential

Die Tieftemperatur-Entwicklung ist gültig für den Temperaturbereich in dem die thermische Energie $k_B \cdot T$ sehr viel kleiner ist als die Potentialbarriere:

$$V(x_c) \gg k_B \cdot T \quad \Rightarrow \quad \exp(-\beta \cdot V(x_c)) \approx 0.$$

Damit dominiert der harmonische Beitrag die anharmonischen Beiträge im Attraktionsbassins bei tiefen Temperaturen.

Bei tiefen Temperaturen kann das Konfigurationsintegral aufgrund der Dominanz des harmonischen Beitrags durch eine Entwicklung des anharmonischen Beitrags wie folgt berechnet werden:

$$\begin{aligned} Z(T) &= \int_{-x_c}^{x_c} dx \cdot \exp(-\beta \cdot (a/2 \cdot x^2 - b_1/4 \cdot x^4 - b_2/6 \cdot x^6)) \\ &\approx \int_{-\infty}^{\infty} dx \cdot \exp(-\beta \cdot a/2 \cdot x^2) \cdot \left(1 + \beta \cdot \frac{b_1}{4} \cdot x^4\right) \\ &= \underbrace{\sqrt{\frac{2 \cdot \pi}{a \cdot \beta}}}_{=: Z^{\text{harm}}(T)} \cdot \underbrace{\left(1 + \frac{3 \cdot b_1}{4 \cdot a^2 \cdot \beta}\right)}_{=: Z^{\text{anh}}(T)}. \end{aligned} \quad (\text{C.3})$$

Daraus folgt für die Freie Energie des anharmonischen Modellpotentials

$$\begin{aligned} F^E(T) &= -k_B \cdot T \cdot \ln(Z(T)) \\ &= -k_B \cdot T \cdot \left(\frac{1}{2} \cdot \ln\left(\frac{2 \cdot \pi}{a \cdot \beta}\right) + \ln\left(1 + \frac{3 \cdot b_1}{4 \cdot a^2 \cdot \beta}\right)\right), \end{aligned}$$

die Entropie des anharmonischen Modellpotentials

$$\begin{aligned} S^E(T) = -\frac{\partial F^E(T)}{\partial T} &= \frac{k_B}{2} \cdot \ln\left(\frac{2 \cdot \pi \cdot k_B \cdot T}{a}\right) + k_B \ln\left(1 + \frac{3 \cdot b_1}{4 \cdot a^2} \cdot k_B \cdot T\right) \\ &+ \frac{k_B}{2} + k_B \cdot \frac{\frac{3 \cdot b_1}{4 \cdot a^2} \cdot k_B \cdot T}{1 + \frac{3 \cdot b_1}{4 \cdot a^2} \cdot k_B \cdot T} \end{aligned}$$

und schließlich für den harmonischen und anharmonischen Teil der spezifischen Wärme des anharmonischen Modellpotentials in der Tieftemperatur-Näherung

$$C^E(T) = T \cdot \frac{\partial S^E(T)}{\partial T} \approx \underbrace{\frac{k_B}{2}}_{=: C^{E,\text{harm}}} + \underbrace{\frac{3 \cdot b_1 \cdot k_B \cdot T}{2 \cdot a^2}}_{=: C^{E,\text{anh}}} \cdot k_B$$

Unter Berücksichtigung des Beitrags der kinetischen Energie zur spezifischen Wärme

$$C^K(T) = \frac{k_B}{2}$$

ergibt sich für den harmonischen und anharmonischen Teil der spezifischen Wärme des Systems in der Tieftemperatur-Näherung:

$$\begin{aligned} C(T) &= C^K(T) + C^E(T) \\ &= \underbrace{\frac{k_B}{2}}_{=: C^{\text{harm}}} + \underbrace{\frac{3 \cdot b_1 \cdot k_B \cdot T}{2 \cdot a^2}}_{=: C^{\text{anh}}} \cdot k_B. \end{aligned} \quad (\text{C.4})$$

Die Hochtemperatur-Entwicklung ist gültig für den Temperaturbereich in dem die thermische Energie $k_B \cdot T$ sehr viel größer ist als die Potentialbarriere:

$$V(x_c) \ll k_B \cdot T \quad \Rightarrow \quad \exp(-\beta \cdot V(x_c)) \approx 1.$$

Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Teilchens innerhalb des Attraktionsbassins wird vom anharmonischen Modellpotential bei hohen Temperaturen fast nicht beeinflusst.

Bei hohen Temperaturen kann das Konfigurationsintegral durch eine Entwicklung in β wie folgt berechnet werden:

$$\begin{aligned}
 Z(T) &= \int_{-x_c}^{x_c} dx \cdot \exp(-\beta \cdot (a/2 \cdot x^2 - b_1/4 \cdot x^4 - b_2/6 \cdot x^6)) \\
 &= \int_{-x_c}^{x_c} dx \cdot (1 + \mathcal{O}(\beta)) \\
 &\approx 2 \cdot x_c \\
 &\stackrel{(C.2)}{=} \underbrace{\sqrt{\frac{2 \cdot \pi}{a \cdot \beta}}}_{=Z^{\text{harm}}} \cdot \underbrace{\sqrt{\frac{6 \cdot V_c \cdot \beta}{\pi}}}_{=Z^{\text{anh}}}.
 \end{aligned} \tag{C.5}$$

Daraus folgt für die Freie Energie des anharmonischen Modellpotentials

$$\begin{aligned}
 F^E(T) &= -k_B \cdot T \cdot \ln(Z(T)) \\
 &= -k_B \cdot T \left(\frac{1}{2} \cdot \ln\left(\frac{2 \cdot \pi \cdot k_B \cdot T}{a}\right) + \frac{1}{2} \cdot \ln\left(\frac{12 \cdot V_c}{2 \cdot \pi \cdot k_B \cdot T}\right) \right),
 \end{aligned}$$

die Entropie des anharmonischen Modellpotentials

$$\begin{aligned}
 S^E(T) &= -\frac{\partial F^E(T)}{\partial T} \\
 &= -k_B \cdot \left(\frac{1}{2} \cdot \ln\left(\frac{2 \cdot \pi \cdot k_B \cdot T}{a}\right) + \frac{k_B}{2} + \frac{1}{2} \cdot \ln\left(\frac{12 \cdot V_c}{2 \cdot \pi \cdot k_B \cdot T}\right) - \frac{k_B}{2} \right)
 \end{aligned}$$

und schließlich für den harmonischen und anharmonischen Teil der spezifischen Wärme des anharmonischen Modellpotentials in der Hochtemperatur-Näherung

$$C^E(T) = T \cdot \frac{\partial S^E(T)}{\partial T} = \underbrace{\frac{k_B}{2}}_{=C^{E,\text{harm}}} + \underbrace{\frac{-k_B}{2}}_{=C^{E,\text{anh}}} = 0.$$

Die spezifische Wärme des anharmonischen Modellpotentials in der Hochtemperatur-Näherung ist Null.

Unter Berücksichtigung des Beitrags der kinetischen Energie ergibt sich für den harmonischen und anharmonischen Teil der spezifischen Wärme des Systems in der Hochtemperatur-Näherung:

$$\begin{aligned}
 C(T) &= C^K(T) + C^E(T) \\
 &= \underbrace{\frac{k_B}{2}}_{=C^{\text{harm}}} + \underbrace{\frac{-k_B}{2}}_{=C^{\text{anh}}} \\
 &= \frac{k_B}{2}.
 \end{aligned} \tag{C.6}$$

Dies ist die spezifische Wärme eines Teilchens eines eindimensionalen idealen Gases.

72 Spezifische Wärme eines eindimensionalen Systems mit anharmonischem Modellpotential

Anhang D

System unabhängiger Subsysteme

Betrachtet wird in diesem Anhang ein System aus M unabhängigen Subsystemen. Ziel ist es, Zusammenhänge zwischen der Gaußizität der Subsysteme und der Gaußizität des Systems oder zumindest Eigenschaften des Systems herzuleiten.

Die Energie ϵ_i des Subsystems i sei eine Zufallsvariable mit der Wahrscheinlichkeitsdichte $r(\epsilon_i)$. Die Energien ϵ_i aller Subsysteme i seien identisch verteilt. Der Erwartungswert und die Varianz der Energie ϵ_i des Subsystems i sind:

$$\begin{aligned}\langle \epsilon_i \rangle_r &= \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon_i \cdot \epsilon_i \cdot r(\epsilon_i) = x_{\max} \\ \text{Var}_r(\epsilon_i) &= s^2.\end{aligned}$$

Die Wahrscheinlichkeitsdichte $r(\epsilon_i)$ ist zur Vereinfachung der Rechnungen als symmetrisch zu x_{\max} angenommen. Die Energie ϵ des Systems ist die Summe der Energien ϵ_i der Subsysteme

$$\epsilon := \sum_{i=1}^M \epsilon_i. \quad (\text{D.1})$$

Da die Energien der Subsysteme unabhängig und identisch verteilt sind, gilt für den Erwartungswert und die Varianz der Energie ϵ des Systems:

$$\begin{aligned}\langle \epsilon \rangle_p &= \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \cdot \epsilon \cdot p(\epsilon) = M \cdot x_{\max} := \epsilon_{\max} \\ \text{Var}_p(\epsilon) &= M \cdot s^2 = \sigma^2,\end{aligned}$$

wobei die Wahrscheinlichkeitsdichte $p(y)$ durch

$$p(\epsilon) = \int \prod_{i=1}^M d\epsilon_i \cdot \prod_{i=1}^M r(\epsilon_i) \cdot \delta\left(\epsilon - \sum_{i=1}^M \epsilon_i\right)$$

gegeben ist.

Zur Vereinfachung der Notation werden die Zufallsvariable x_i

$$x_i := \epsilon_i - x_{\max} \quad (\text{D.2})$$

und y

$$\epsilon = \underbrace{\sum_{i=1}^M x_i}_{=: y} + \epsilon_{\max}$$

eingeführt. Die Zufallsvariablen x_i sind wiederum unabhängig und identisch verteilt. Der Erwartungswert und die Varianz von x_i sind gegeben durch

$$\begin{aligned}\langle x_i^n \rangle_r &= \int_{-\infty}^{\infty} dx_i \cdot x_i^n \cdot r(x_i) = 0, \quad n = 1, 3, 5, \dots \\ \text{Var}_r(x_i) &= s^2.\end{aligned}\tag{D.3}$$

Da y wiederum eine Summe unabhängiger und identisch verteilter Zufallsvariablen ist, folgt für den Erwartungswert und die Varianz von y :

$$\begin{aligned}\langle y \rangle_p &= 0 \\ \text{Var}_p(y) &= M \cdot s^2 =: \sigma^2.\end{aligned}\tag{D.4}$$

Die Zufallsvariable y repräsentiert das System und die Zufallsvariablen x_i die Subsysteme.

D.1 Wahrscheinlichkeitsdichte der Energien der Minima

Zuerst wird die Wahrscheinlichkeitsdichte $p(y)$

$$p(y) = \int \prod_{i=1}^M dx_i \cdot \prod_{i=1}^M r(x_i) \cdot \delta\left(y - \sum_{i=1}^M x_i\right)$$

berechnet in einer Näherung für große M , um so den Einfluss der Gaußizität von $r(x_i)$ auf Abweichungen von $p(y)$ von einer Gauß-Funktion unmittelbar zu sehen.¹

Für die folgenden Rechnungen ist es nützlich, wenn die betrachtete Zufallsvariable so definiert ist

$$z := y/\sqrt{M} = \sum_{i=1}^M x_i/\sqrt{M},\tag{D.5}$$

das ihr Erwartungswert und ihre Varianz

$$\begin{aligned}\langle z \rangle_p &= 0 \\ \text{Var}_p(z^2) &= s^2 = \frac{\sigma^2}{M}\end{aligned}$$

unabhängig von M sind. Die Wahrscheinlichkeitsdichte von z ist gegeben durch:

$$p(z) = \int \prod_{i=1}^M dx_i \cdot \prod_{i=1}^M r(x_i) \cdot \delta\left(z - \sum_{i=1}^M x_i/\sqrt{M}\right).$$

Mittels der Darstellung der δ -Distribution durch eine Funktion

$$\delta(x) = \frac{1}{2 \cdot \pi} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} dq \cdot \exp(i \cdot q \cdot x)$$

ergibt sich für die Wahrscheinlichkeitsdichte $p(z)$

$$\begin{aligned}p(z) &= \frac{1}{2 \cdot \pi} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} dq \cdot \exp(-i \cdot q \cdot z) \cdot \left(\int dx_i \cdot r(x_i) \cdot \exp\left(i \cdot q \cdot x_i/\sqrt{M}\right) \right)^M \\ &= \frac{1}{2 \cdot \pi} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} dq \cdot \exp(-i \cdot q \cdot z) \\ &\quad \cdot \exp\left(M \cdot \ln\left(\int dx_i \cdot r(x_i) \cdot \exp\left(i \cdot q \cdot x_i/\sqrt{M}\right)\right)\right).\end{aligned}$$

¹Die folgende Ableitung ist analog der Ableitung des Zentralen Grenzwertsatzes.

Nun wird zunächst die Exponentialfunktion im Logarithmus und danach der Logarithmus selbst entwickelt:

$$\begin{aligned}
p(z) &= \frac{1}{2 \cdot \pi} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} dq \cdot \exp(-i \cdot q \cdot z) \\
&\cdot \exp\left(M \cdot \ln\left(1 - 1/2 \cdot q^2 \cdot \langle x_i^2 \rangle_r / M + 1/24 \cdot q^4 \cdot \langle x_i^4 \rangle_r / M^2 + \mathcal{O}(M^{-3})\right)\right) \\
&\stackrel{(D.3)}{=} \frac{1}{2 \cdot \pi} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} dq \cdot \exp(-i \cdot q \cdot z) \\
&\cdot \exp\left(-1/2 \cdot q^2 \cdot s^2 + 1/8 \cdot q^4 \cdot \alpha_2 \cdot s^4 / M + \mathcal{O}(M^{-2})\right),
\end{aligned}$$

wobei α_2 der nicht-Gaußsche Parameter ist. Die Gaußizität der Wahrscheinlichkeitsdichte $r(x_i)$ des Subsystems wird also mit dem nicht-Gaußschen Parameter α_2 gemessen, wobei α_2 wie folgt definiert ist:

$$\alpha_2 := \frac{\langle (\epsilon_i - x_{\max})^4 \rangle_r - 3 \cdot \langle (\epsilon_i - x_{\max})^2 \rangle_r^2}{3 \cdot \langle (\epsilon_i - x_{\max})^2 \rangle_r^2} = \frac{\langle x_i^4 \rangle_r - 3 \cdot s^4}{3 \cdot s^4}. \quad (D.6)$$

Für eine Gauß-Funktion ist der nicht-Gaußsche Parameter α_2 Null. Je größer α_2 ist um so stärker weicht die betrachtete Funktion von einer Gauß-Funktion ab. Zuletzt wird der kubische Term q^4 entwickelt und die verbleibenden Gauß-Integrale gelöst:

$$\begin{aligned}
p(z) &= \frac{1}{2 \cdot \pi} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} dq \cdot \exp(-1/2 \cdot q^2 \cdot s^2 - i \cdot q \cdot z) \\
&\cdot \left(1 + \frac{1}{8} \cdot q^4 \cdot \alpha_2 \cdot s^4 / M + \mathcal{O}(M^{-2})\right) \\
&= \frac{1}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot s^2}} \cdot \exp\left(-\frac{z^2}{2 \cdot s^2}\right) \\
&\cdot \left(1 + \frac{1}{M} \left(\frac{3 \cdot \alpha_2}{8 \cdot s^2} - \frac{3 \cdot \alpha_2 \cdot z^2}{4 \cdot s^2} + \frac{\alpha_2 \cdot z^4}{8 \cdot s^4}\right) + \mathcal{O}(M^{-2})\right) \\
&= \frac{1}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot s^2}} \cdot \exp\left(\frac{3 \cdot \alpha_2}{8 \cdot M}\right) \\
&\cdot \exp\left(-\frac{z^2}{2 \cdot s^2} \cdot \left(1 + \frac{3 \cdot \alpha_2}{2 \cdot M} - \frac{\alpha_2 \cdot z^2}{4 \cdot s^2 \cdot M}\right) + \mathcal{O}(M^{-2})\right).
\end{aligned}$$

Über die Zufallsvariable y und die zugehörige Wahrscheinlichkeitsdichte $p(y)$ unter Benutzung von (D.4)

$$\begin{aligned}
p(y) &= \frac{1}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot \sigma^2}} \cdot \exp\left(\frac{3 \cdot \alpha_2}{8 \cdot M}\right) \\
&\cdot \exp\left(-\frac{y^2}{2 \cdot \sigma^2} \cdot \left(1 + \frac{3 \cdot \alpha_2}{2 \cdot M} - \frac{\alpha_2 \cdot y^2}{4 \cdot \sigma^2 \cdot M}\right) + \mathcal{O}(M^{-2})\right)
\end{aligned}$$

führt der Weg direkt zur gesuchten Darstellung der Wahrscheinlichkeitsdichte der Energie ϵ des Systems in einer Näherung für große M :

$$\begin{aligned}
p(\epsilon) &= \frac{1}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot s^2 \cdot M}} \cdot \exp\left(\frac{3 \cdot \alpha_2}{8 \cdot M}\right) \\
&\cdot \exp\left(M \cdot \left(-\frac{((\epsilon - \epsilon_{\max})/M)^2}{2 \cdot s^2} \cdot \left(1 + \frac{3 \cdot \alpha_2}{2 \cdot M} - \frac{\alpha_2 \cdot ((\epsilon - \epsilon_{\max})/M)^2}{4 \cdot s^2}\right) + \mathcal{O}(M^{-2})\right)\right) \\
&= \frac{1}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot s^2 \cdot M}} \\
&\cdot \exp\left(M \cdot \left(-\frac{((\epsilon - \epsilon_{\max})/M)^2}{2 \cdot s^2} \cdot \left(1 - \frac{\alpha_2 \cdot ((\epsilon - \epsilon_{\max})/M)^2}{4 \cdot s^2}\right) + \mathcal{O}(M^{-1})\right)\right). \quad (D.7)
\end{aligned}$$

Tatsächlich hängt die Gaußsität von $p(\epsilon)$ für große M in einfacher Weise mit dem nicht-Gaußschen Parameter α_2 von $r(\epsilon_i)$ zusammen.

D.2 Varianz der Energie der Minima bei gegebener Temperatur

Ein zweiter Weg zur Quantifizierung des Einflusses der Gaußsität der Wahrscheinlichkeitsdichte $r(\epsilon_i)$ der Energien der Subsysteme auf Eigenschaften des Systems führt über die Analyse der Varianz $\sigma_P^2(T)$ der Wahrscheinlichkeitsdichte $P(\epsilon, T)$ in harmonischer Approximation. Dabei ist $P(\epsilon, T)$ die Wahrscheinlichkeit, dass das System die Energie ϵ bei der Temperatur T annimmt:

$$P(\epsilon, T) := \frac{\exp(-\beta \cdot \epsilon) \cdot p(\epsilon)}{\int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \cdot \exp(-\beta \cdot \epsilon) \cdot p(\epsilon)}.$$

Analog wird die Wahrscheinlichkeit $R(\epsilon_i, T)$ das Subsystem i bei der Temperatur T mit der Energie ϵ_i zu finden für alle Subsysteme identisch definiert durch:

$$R(\epsilon_i, T) := \frac{\exp(-\beta \cdot \epsilon_i) \cdot r(\epsilon_i)}{\int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon_i \cdot \exp(-\beta \cdot \epsilon_i) \cdot r(\epsilon_i)} := \frac{\exp(-\beta \cdot \epsilon_i) \cdot r(\epsilon_i)}{Z(T)}.$$

Die Subsysteme sind als unabhängig angenommen. Damit sind die Energien ϵ_i der Subsysteme unabhängig und mit $R(\epsilon_i, T)$ idenisch verteilt. Da die Energie ϵ des Systems nun wiederum eine Summe (siehe (D.1)) unabhängiger und identisch verteilter Zufallszahlen ϵ_i ist, ist die Varianz $\sigma_P^2(T)$ gegeben durch

$$\sigma_P^2(T) = M \cdot s^2(T),$$

wenn $s^2(T)$ die Varianz von $R(\epsilon_i, T)$ ist.

Es gilt die Varianz

$$s^2(T) = \langle \epsilon_i^2 \rangle_T - \langle \epsilon_i \rangle_T^2$$

mit

$$\langle \epsilon_i^n \rangle_T = \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon_i \cdot \epsilon_i^n \cdot R(\epsilon_i, T)$$

zu berechnen. Zur Vereinfachung der Rechnung wird die Variablentransformation (D.2) vorgenommen. Da sich die Zufallsvariablen x_i und e_i nur durch eine additive Konstante unterscheiden gilt:

$$\begin{aligned} s^2(T) &= \langle \epsilon_i^2 \rangle_T - \langle \epsilon_i \rangle_T^2 \\ &= \langle x_i^2 \rangle_T - \langle x_i \rangle_T^2, \end{aligned}$$

wobei die Momente bezüglich x_i gegeben sind durch

$$\langle x_i^n \rangle_T = \int_{-\infty}^{\infty} dx_i \cdot x_i^n \cdot R(x_i, T)$$

mit

$$R(x_i, T) := \frac{\exp(-\beta \cdot x_i) \cdot r(x_i)}{\int_{-\infty}^{\infty} dx_i \cdot \exp(-\beta \cdot x_i) \cdot r(x_i)} := \frac{\exp(-\beta \cdot x_i) \cdot r(x_i)}{Z_x(T)}.$$

Das erste und zweite Moment von $R(x_i, T)$ können leicht in einer Hochtemperatur-Näherung berechnet werden:

$$\begin{aligned} Z_x(T) &= \int_{-\infty}^{\infty} dx_i \cdot (1 - \beta \cdot x_i + 1/2 \cdot \beta^2 x_i^2 + \mathcal{O}(\beta^3)) \cdot r(x_i) \\ &= 1 + \frac{\beta^2}{2} \cdot \langle x_i^2 \rangle_r + \mathcal{O}(\beta^3) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle x_i \rangle_T &= \frac{1}{Z_x(T)} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} dx_i \cdot x_i \cdot \exp(-\beta \cdot x_i) \cdot r(x_i) \\
&= \frac{1}{Z_x(T)} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} dx_i \cdot (x_i - \beta \cdot x_i^2 + 1/2 \cdot \beta^2 x_i^3 + \mathcal{O}(\beta^3)) \cdot r(x_i) \\
&= \frac{-\beta \cdot \langle x_i^2 \rangle_r + \mathcal{O}(\beta^3)}{1 + \frac{\beta^2}{2} \cdot \langle x_i^2 \rangle_r + \mathcal{O}(\beta^3)} \\
&= -\beta \cdot \langle x_i^2 \rangle_r + \mathcal{O}(\beta^3)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle x_i^2 \rangle_T &= \frac{1}{Z_x(T)} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} dx_i \cdot x_i^2 \cdot \exp(-\beta \cdot x_i) \cdot r(x_i) \\
&= \frac{1}{Z_x(T)} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} dx_i \cdot (x_i^2 - \beta \cdot x_i^3 + 1/2 \cdot \beta^2 x_i^4 + \mathcal{O}(\beta^3)) \cdot r(x_i) \\
&= \frac{\langle x_i^2 \rangle_r + \beta^2/2 \cdot \langle x_i^4 \rangle_r + \mathcal{O}(\beta^3)}{1 + \frac{\beta^2}{2} \cdot \langle x_i^2 \rangle_r + \mathcal{O}(\beta^3)} \\
&= \langle x_i^2 \rangle_r + \beta^2/2 \cdot \left(\langle x_i^4 \rangle_r - \langle x_i^2 \rangle_r^2 \right) + \mathcal{O}(\beta^3)
\end{aligned}$$

Für die Varianz von $R(\epsilon_i, T)$ ergibt sich in der Hochtemperatur-Näherung:

$$\begin{aligned}
s^2(T) &= \langle x_i^2 \rangle_T - \langle x_i \rangle_T^2 \\
&= \langle x_i^2 \rangle_r + \beta^2/2 \cdot \left(\langle x_i^4 \rangle_r - \langle x_i^2 \rangle_r^2 \right) - \beta^2 \langle x_i^2 \rangle_r^2 + \mathcal{O}(\beta^3) \\
&\stackrel{(D.3), (D.6)}{=} s^2 + \frac{3 \cdot \alpha_2}{2} \cdot \beta^2 \cdot s^4 + \mathcal{O}(\beta^3).
\end{aligned}$$

Damit findet sich auf diesem Weg ein einfacher Zusammenhang zwischen dem nicht-Gaußschen Parameter α_2 der Wahrscheinlichkeitsdichte $r(\epsilon_i)$ der Subsysteme und der Varianz $\sigma_P^2(T)$ von $P(\epsilon, T)$ des Systems in harmonischer Approximation mittels einer Hochtemperatur-Näherung:

$$\sigma_P^2(T) = M \cdot s^2 + M \cdot \frac{3 \cdot \alpha_2}{2} \cdot \beta^2 \cdot s^4 + \mathcal{O}(\beta^3). \quad (D.8)$$

Anhang E

Nicht-Gaußscher Parameter einer bimodalen Verteilung

In diesem Anhang soll der nicht-Gaußsche Parameter α_2 der bimodalen Verteilung

$$r(\epsilon) = p_s \cdot \delta(\epsilon - E_s) + p_l \cdot \delta(\epsilon - E_l)$$

berechnet werden.

Zur Vereinfachung der Rechnung wird die folgende Zufallsvariable eingeführt:

$$x := \epsilon - E_l.$$

Die Verteilung bezüglich x ist gegeben durch:

$$r(x) = p_s \cdot \delta(x - E) + p_l \cdot \delta(x),$$

wobei $E := E_s - E_l$ ist. Die ersten Momente dieser Verteilung sind:

$$\begin{aligned}\langle x \rangle_r &= E \cdot p_s \\ \langle x^2 \rangle_r &= E^2 \cdot p_s \\ \langle x^3 \rangle_r &= E^3 \cdot p_s \\ \langle x^4 \rangle_r &= E^4 \cdot p_s\end{aligned}$$

Auf dieser Basis lässt sich der nicht-Gaußsche Parameter

$$\alpha_2 := \frac{\langle (x - \langle x \rangle_r)^4 \rangle_r - 3 \cdot \langle (x - \langle x \rangle_r)^2 \rangle_r^2}{3 \cdot \langle (x - \langle x \rangle_r)^2 \rangle_r^2}$$

der bimodalen Verteilung $r(x)$ für den Fall $p_s = 1/2$

$$\begin{aligned}\alpha_2 &= \frac{1 - 7 \cdot p_s + 12 \cdot p_s^2 - 3 \cdot p_s^3}{3 \cdot p_s \cdot (1 - 2 \cdot p_s + p_s^2)} \\ &= -\frac{2}{3}\end{aligned}$$

und für den Grenzfall $p_s \ll 1$

$$\begin{aligned}\alpha_2 &= \frac{1 - 7 \cdot p_s + 12 \cdot p_s^2 - 3 \cdot p_s^3}{3 \cdot p_s \cdot (1 - 2 \cdot p_s + p_s^2)} \\ &= \frac{1}{3 \cdot p_s} \cdot (1 - 7 \cdot p_s + 12 \cdot p_s^2 - 3 \cdot p_s^3) \cdot (1 + 2 \cdot p_s + \mathcal{O}(p_s^2)) \\ &= \frac{1}{3 \cdot p_s} + \mathcal{O}(1)\end{aligned}\tag{E.1}$$

leicht berechnen. Die bimodale Verteilung zeigt also im Fall $p_s = 1/2$ eine stärkere Konzentration der Verteilung an ihrem Zentrum als eine Gauß-Verteilung und im Fall $p_s \ll 1$ eine stärkere Betonung der Flügel.

Literaturverzeichnis

- Adam, G. und Gibbs, J. H. (1965). *J. Chem. Phys.* **43**, 139.
- Angelani, L., Parisi, G., Ruocco, G., und Viliiani, G. (1999). e-print cond-mat/9904125.
- Ashcroft, N. W. und Mermin, N. D. (1976). *Solid State Physics*. Saunders College.
- Barrat, J.-L. und Roux, J.-N. (1991). *J. Non-Crystal. Solids* **131-133**, 255.
- Bernu, B., Hansen, J. P., Hiwatari, Y., und Pastore, G. (1987). *Phys. Rev. A* **36**, 4891.
- Brandt, S. (1992). *Datenanalyse*. BI Wissenschaftsverlag.
- Brodli, K. (1977). Chapter III.1.7. In Jacobs, D. A. H., editor, *The State of the Art in Numerical Analysis*. Academic Press, London.
- Büchner, S. und Heuer, A. (1999). *Phys. Rev. E* **60**, 6507.
- Büchner, S. und Heuer, A. (2000). *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2168.
- Cicerone, M. T. und Ediger, M. D. (1995). *J. Chem. Phys.* **103**, 5683.
- Dasgupta, C., Indrani, A. V., Ramaswamy, S., und Phani, M. K. (1991). *Europhys. Lett.* **15**, 307.
- Debenedetti, P. G. (1997). *Metastable Liquids*. Princeton.
- Derrida, B. (1980). *Phys. Rev. Lett.* **45**, 79.
- Doliwa, B. und Heuer, A. (1998). *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4915.
- Donati, C., Douglas, J. F., Kob, W., Plimpton, S. J., Poole, P. H., und Glotzer, S. C. (1998). *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2338.
- Donth, E. (1996). *J. Polym. Sci B, Polym. Phys.* **34**, 2881.
- Doye, J. P. K. und Wales, D. J. (1995). *J. Chem. Phys.* **102**, 9659.
- Ediger, M. D., Angell, C. A., und Nagel, S. R. (1996). *J. Chem. Phys.* **100**, 13200.
- Evans, D. J. und Morriss, G. P. (1990). *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Liquids*. Academic Press.
- Frenkel, D. und Smit, B. (1996). *Understanding Molecular Simulation*. Academic Press.
- Goldstein, M. (1969). *J. Chem. Phys.* **51**, 3728.
- Götze, W. (1991). Aspects of the Structural Glass Transition. In Hansen, J., Levesque, D., und Zinn-Justin, J., editors, *liquids, freezing and glass transtion*. North-Holland.
- Götze, W. und Sjögren, L. (1992). *Rep. Prog. Phys.* **55**, 241.
- Haberland, R., Fritsche, S., Peinel, G., und Heinzinger, K. (1995). *Molekularodynamik*. Vieweg.

- Heuer, A. (1997). *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4051.
- Heuer, A. und Büchner, S. (2000). *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 6535.
- Heuer, A. und Okun, K. (1997). *J. Chem. Phys.* **106**, 6176.
- Heuer, A., Wilhelm, M., Zimmermann, H., und Spiess, H. W. (1995). *Phys. Rev. Lett.* **75**, 2851.
- Hoffmann, K. und Schreiber, M. (1996). *Computational Physics*. Springer.
- Hoover, Wm. G. (1991). *Computational Statistical Mechanics*. Elsevier.
- Johnson, G., Melcuk, A. I., Gould, H., Klein, W., und Mountain, R. D. (1998). *Phys. Rev. E* **57**, 5707.
- Kob, W. und Andersen, H. C. (1994). *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1376.
- Kob, W. und Andersen, H. C. (1995a). *Phys. Rev. E* **51**, 4626.
- Kob, W. und Andersen, H. C. (1995b). *Phys. Rev. E* **52**, 4134.
- LaViolette, R. A. und Stillinger, F. H. (1987). *Phys. Rev. B* **35**, 5446.
- Lee, K. L. und Kui, H. W. (1994). *J. Appl. Phys.* **76**, 2694.
- Mossa, S., Nave, E. L., Stanley, H. E., Donati, C., Sciortino, F., und Tartaglia, P. (2001). e-print cond-mat/0111519v2.
- Press, W. H., Teukolsky, S. A., Vetterling, W. T., und Flannery, B. P. (1994). *Numerical Recipes in C*. Cambridge University Press.
- Richert, R. und Blume, A. (1994). *Disorder Effects on Relaxational Processes*. Springer-Verlag.
- Rose, J. P. und Berry, R. S. (1993). *J. Chem. Phys.* **98**, 3246.
- Russell, E. V., Israeloff, N. E., Walther, L. E., und Gomariz, H. A. (1998). *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1461.
- Sastry, S. (2001). *Nature* **409**, 164.
- Sastry, S., Debenedette, P. G., und Stillinger, F. H. (1998). *Nature* **393**, 554.
- Schiener, B., Böhmer, R., Loidl, A., und Chamberlin, R. V. (1996). *Science* **274**, 752.
- Schmidt-Rohr, K. und Spiess, H. W. (1991). *Phys. Rev. Lett.* **66**, 3020.
- Schröder, T. B., Sastry, S., Dyre, J. C., und Glotzer, S. C. (1999). e-print cond-mat/9901271.
- Sciortino, F., Kob, W., und Tartaglia, P. (1999). *Phys. Rev. Lett.* **83**, 3214.
- Sciortino, F. und Tartaglia, P. (1997). *Phys. Rev. Lett.* **78**, 2385.
- Speedy, R. J. (1999). *J. Chem. Phys.* **103**, 4060.
- Stillinger, F. H. (1988). *J. Chem. Phys.* **88**, 7818.
- Stillinger, F. H. (1995). *Science* **267**, 1935.
- Stillinger, F. H. (1999). *Phys. Rev. E* **59**, 48.
- Stillinger, F. H. und Weber, T. A. (1982). *Phys. Rev. A* **25**, 978.
- Stillinger, F. H. und Weber, T. A. (1983). *Phys. Rev. A* **28**, 2408.
- Tracht, U., Wilhelm, M., Heuer, A., Feng, H., Schmidt-Rohr, K., und Spiess, H. W. (1998). *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2727.

Wang, J., Pang, D., Ding, B., Bian, M., und Li, S. (1988). Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge **156**, 373.

Weber, T. A. und Stillinger, F. H. (1985a). Phys. Rev. B **31**, 1954.

Weber, T. A. und Stillinger, F. H. (1985b). Phys. Rev. B **32**, 5402.

Index

- T_0
siehe Vogel–Fulcher–Temperatur, 23
- T_K
siehe Kauzmann–Temperatur, 45
- T_c
siehe kritische Temperatur, 23
- $\langle \dots \rangle_{IK}$, 67
- $\langle \dots \rangle_K$, 10
- $\langle \dots \rangle_{MK}$, 9
- $\langle \dots \rangle_T$, 21
- N_f
beim IKT, 12
siehe Freiheitsgrade, 10
- \mathcal{N}
siehe Anzahl der Minima, 36
- \mathcal{N}_1
siehe Anzahl der Energieminima, 36
- α
siehe Wachstumsparameter, 36
- α -Relaxationszeit, 23
- $\{ \dots \}$, 8
- Anharmonizität
global, 43
lokal, 43
- Anzahl der Energieminima, 36
- Anzahl der Minima, 36
- Attraktionsbassin, 15
- de–Broglie–Wellenlänge, 8
- effektive Dichte, 31
- effektive Energie
siehe Tal, 55
- Energieminimum, 36
- Ensemblemittel, 9
- Finite–Size–Effekte, 22
- Freiheitsgrade, 10
- globale Anharmonizität, 43
- harmonische Approximation, 31
- IKT
siehe isokinetischer Thermostat, 11
- inherente Struktur, 15
- isokinetischer Thermostat, 11
- Kauzmann–Temperatur, 45
- Konfigurationsintegral, 13
isokinetisch, 11
- konjugierte Vektoren, 18
- kritische Temperatur, 23
- Lennard–Jones, 5
- LJ
siehe Lennard–Jones, 5
- lokale Anharmonizität, 43
- MD
siehe Molekulardynamik, 9
- Minimum, 36
- Molekulardynamik, 9
- NVT–Ensemble, 10
- Paarkorrelationsfunktion, 24
- PEL
siehe potentielle Energielandschaft, 14
- potentielle Energielandschaft, 14
- Streufunktion
inkohärente intermediäre, 21
- Thermostat
isokinetischer, 11
- Velocity–Rescaling, 12
- Velocity–Verlet–Algorithmus, 9
- Vogel–Fulcher–Temperatur, 23
- Wachstumsparameter, 36
- Zeitmittel, 9
- Zustandssumme
kanonisch, 13